



**Cinética de crecimiento de nanotubos de carbono
por descomposición catalítica. Aplicación al
crecimiento de nanotubos de carbono alineados
verticalmente.**

**Máster en Iniciación a la Investigación en Ingeniería Química
y del Medio Ambiente**

Autor: Fernando Cazaña Pérez

Director: Antonio Monzón Bescós

Codirectora: María Nieves Latorre Sierra

Centro Politécnico Superior
Universidad de Zaragoza

Curso 2009 / 2010

Septiembre, 2010

Cinética de crecimiento de nanotubos de carbono por descomposición catalítica.

Aplicación al crecimiento de nanotubos de carbono alineados verticalmente.

Resumen

La presente memoria de “Trabajo Fin de Máster” se enmarca dentro del ámbito de la nanotecnología, más concretamente dentro del campo de la síntesis de los nanotubos de carbono (NTCs). Los nanotubos de carbono poseen unas características físico-químicas únicas, por lo que están siendo intensivamente estudiados en las últimas dos décadas. A pesar de esta intensiva investigación, aspectos claves del mecanismo y cinética de formación y crecimiento de los NTCs no están todavía totalmente dilucidados.

Por ello, en este trabajo fin de máster se ha abordado el desarrollo y aplicación de un modelo cinético basado en las etapas principales de formación y crecimiento de los nanotubos de carbono.

En el modelo cinético propuesto se contemplan las siguientes etapas: i) descomposición del hidrocarburo, ii) formación del carburo superficial, iii) nucleación y precipitación, iv) crecimiento de los nanotubos de carbono, v) desactivación del catalizador, y vi) influencia del impedimento estérico en el crecimiento de los nanotubos de carbono. Desde el punto de vista matemático, el modelo propuesto se describe en términos de un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias. La resolución del sistema de ecuaciones diferenciales se lleva a cabo numéricamente mediante el método de resolución de diferencias finitas explícitas. El modelo cinético desarrollado puede implementarse posteriormente en modelos para el diseño y simulación de diferentes tipos de reactores químicos en los que se lleve a cabo la producción masiva de NTCs.

Por otra parte, en este trabajo fin de máster se ha aplicado el modelo propuesto a tres estudios diferentes de crecimiento de nanotubos de carbono. En todos los casos se ha realizado un ajuste de datos cinéticos experimentales, obtenidos mediante técnicas “in situ”, para obtener las constantes cinéticas. Esto permite además, ver la evolución de las constantes cinéticas con las condiciones de operación, fundamentalmente temperatura y composición de la fase gas. El ajuste de los datos cinéticos se ha realizado el método de regresión no lineal multivariable y multirespuesta.

En definitiva, en este trabajo fin de máster se ha planteado, desarrollado y aplicado un modelo cinético de carácter mecanicista que describe la dependencia con las condiciones de operación de la velocidad de formación y crecimiento de los NTCs.

Índice

1. Introducción	3
1.1. Técnicas “in situ” utilizadas para seguir el crecimiento de los nanotubos de carbono	
2. Modelo cinético de crecimiento de nanotubos de carbono	7
2.1. Modelo cinético general	
3. Aplicación del modelo cinético	12
3.1. Aplicación del modelo al crecimiento de NTCs sobre catalizadores Ni-Al	
3.2. Aplicación del modelo al crecimiento de NTCs sobre catalizadores Ni-Mg-Al	
3.3. Aplicación del modelo al crecimiento de NTCs alineados verticalmente (VA-SWNT)	
4. Conclusiones	33
5. Bibliografía	35
6. Nomenclatura	37
7. Anexos	39
7.1. Simulaciones realizadas con el modelo cinético de crecimiento de NTCs	
7.2. Casos particulares del modelo cinético de crecimiento de NTCs	
7.3. Método de resolución del modelo cinético por diferencias finitas explícitas	
7.4. Ajuste de datos experimentales mediante el método de regresión no lineal multivariable	

1. Introducción

Los nanotubos de carbono (NTCs), debido a las propiedades físico – químicas que poseen, están siendo intensivamente estudiados en las últimas dos décadas. Además, dichas propiedades hacen que los nanotubos de carbono se sitúen en la vanguardia de la nanociencia y nanotecnología [1].

Los NTCs se producen por tres métodos, de ellos el que más interés está suscitando en la actualidad es vía deposición química en fase vapor (CCVD, en inglés) a partir de la descomposición catalítica de hidrocarburos. Dicho interés radica en que este método es más fácilmente escalable que los otros dos y, además, el consumo energético también es menor. Además, que en los últimos años se han solventado buena parte de los problemas de formación de materiales carbonosos indeseados, que tenía este método, gracias al desarrollo de catalizadores selectivos [2,3]. Además, esta técnica todavía puede ser mejorada, por ejemplo, utilizando como fuente de carbono alcoholes [4], o llevándola a cabo en presencia de vapor de agua u/o oxígeno [5], o mediante técnicas especiales como la deposición química en fase vapor de filamento caliente [6]...

Aunque la formación de los nanotubos de carbono vía CCVD ha sido un fenómeno muy estudiado en los últimos años, todavía no hay un acuerdo unánime sobre el mecanismo por el cuál se lleva a cabo el crecimiento de los NTCs. La mayoría de los autores propone que, en primer lugar, se descompone el hidrocarburo; tras esto el carbón difunde o bien a través de las partículas metálicas o por la superficie. Por último, los átomos de carbón precipitan formando los NTCs [7,8,9]. Además de estos fenómenos, otro fenómeno que tiene lugar frecuentemente es la desactivación del catalizador por encapsulamiento de las partículas metálicas por coque. La presencia de vapor de agua o hidrógeno disminuye este efecto debido a la gasificación parcial del coque, lo que repercute en una menor disminución de la actividad del catalizador [9]. Además, la desactivación también puede deberse a la sinterización de las partículas metálicas; en este caso, se ha observado que la presencia de vapor de agua inhibe parcialmente la sinterización [10].

En este trabajo fin de master se va a proponer un modelo cinético que describa el crecimiento de los nanotubos de carbono. Para poder comprobar la validez de un modelo cinético complejo es necesario disponer de una cantidad considerable de datos experimentales precisos. Para ello, la mejor opción es el seguimiento del crecimiento de

los NTCs mediante técnicas “in situ”. Las técnicas más utilizadas son: i) Microscopía de transmisión de electrones de alta definición “in situ” [11], ii) RAMAN [12] iii) análisis de los gases de reacción por un espectrómetro de masas [13] iv) técnicas termogravimétricas [14] y v) absorbanza óptica [4]. Estas dos últimas técnicas corresponden a los datos experimentales usados en este trabajo fin de master y; por ello, serán explicadas con detalle en el apartado 1.1 de la presente memoria.

1.1 Técnicas “in situ” utilizadas para seguir el crecimiento de los nanotubos de carbono

Las técnicas experimentales “in situ” utilizadas en este trabajo fin de master para obtener datos cinéticos son la termogravimetría [14,15] y la absorbanza óptica [4]

Termogravimetría

La técnica termogravimétrica permite medir las variaciones de masa que sufre el sólido a lo largo del tiempo. Dichas variaciones son debidas, en este caso, a la formación y acumulación de nanotubos de carbono.



Figura 1. Sistema termogravimétrico

En la figura 1 se muestra un ejemplo de un equipo de reacción en termobalanza. La metodología experimental seguida en este equipo es la siguiente: en primer lugar se

pesa una cantidad conocida de catalizador y se introduce en la cestilla, de tal forma que ése será el peso base o inicial. Tras esto, se somete el catalizador a una atmósfera reductora (e.g. 5% H_2 y 95% N_2) y a una temperatura moderadamente alta, por ejemplo 400 °C para activar las fases activas de la reacción, que son fases metálicas (habitualmente Ni, Co o Fe). Posteriormente, se inertiza la termobalanza en atmósfera de nitrógeno y se eleva la temperatura hasta la temperatura de reacción; por ejemplo, 600 °C. Una vez que se ha alcanzado la temperatura elegida, se introduce en la termobalanza la mezcla de reacción (e.g. 5% H_2 , 5% CH_4 y 90% N_2) y se mide y registra la evolución del peso con el tiempo. En todo momento hay control de la temperatura de reacción y los caudales másicos. A la salida del reactor los gases pueden ser analizados por un cromatógrafo de gases, un espectrómetro de masas...

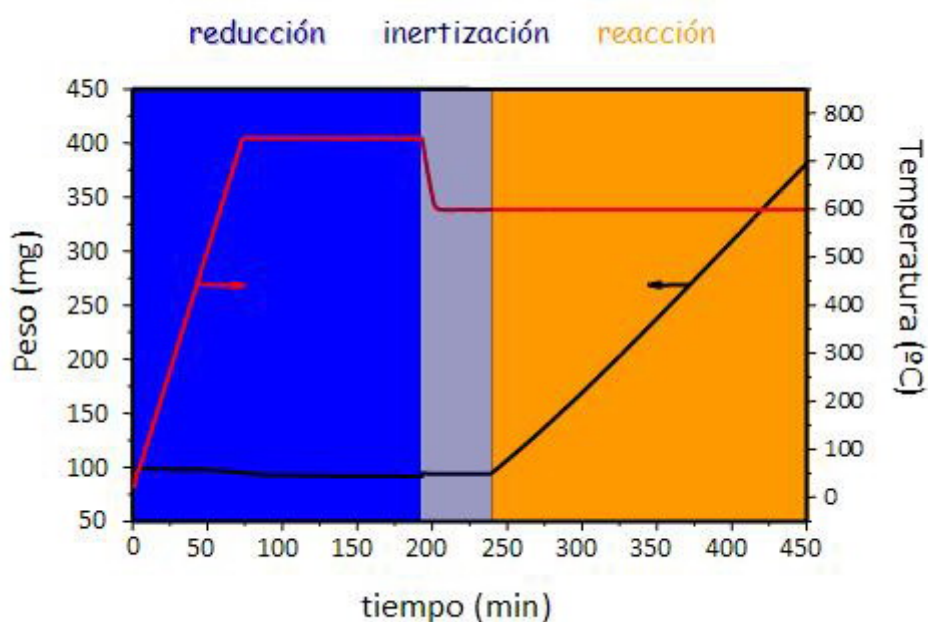


Figura 2. Evolución de la masa del sólido en un experimento típico en termobalanza

La figura 2 muestra la evolución de la masa de sólido en un experimento típico en termobalanza. La primera etapa de disminución de peso corresponde a la reducción del catalizador. Tras la fase de inertización se observa un aumento gradual de peso debido a la formación de nanotubos de carbono sobre el catalizador. La pendiente de la curva medida en la etapa de formación es una medida directa de la velocidad de reacción, lo cual permite conocer de forma directa la evolución de la actividad del catalizador a lo largo del tiempo. Aunque en la figura 2 no se observa, si el catalizador

se desactiva con el tiempo, debido a deposición de coque principalmente, al final de la curva se aprecia que el aumento de masa cada vez es menor [14].

Absorbancia óptica

La técnica de absorbancia óptica permite medir la evolución del espesor de una capa de nanotubos de carbono alineados verticalmente a partir de la absorbancia producida por dicha capa cuando se irradia con un láser, perpendicularmente al sustrato, a una longitud de onda de 488 nm[16]. La figura 3 muestra la buena correlación existente entre el espesor de la capa, medido por SEM, y la absorbancia.

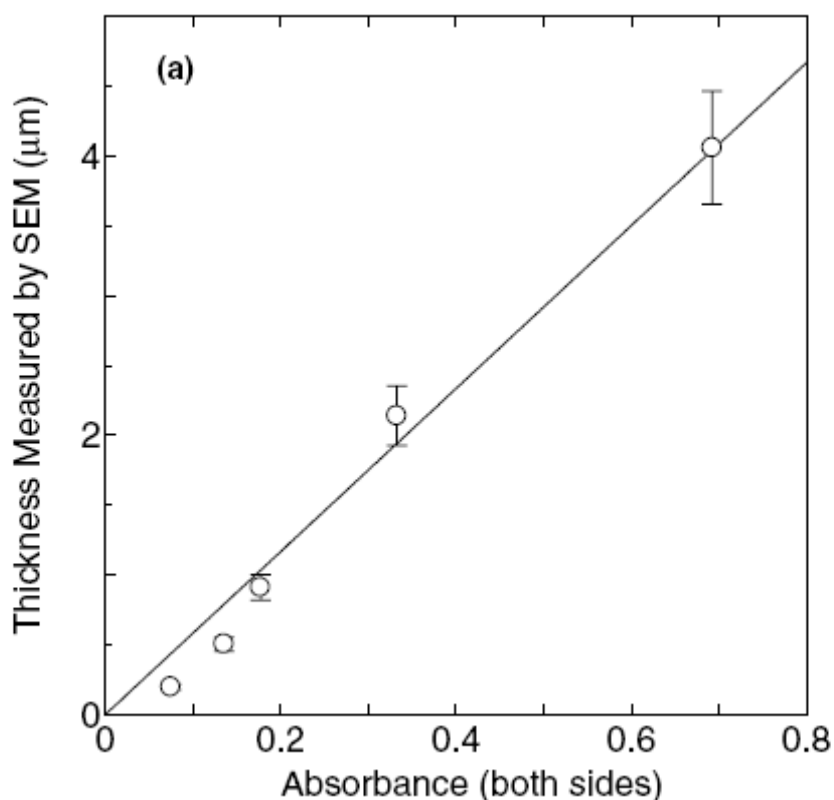


Figura 3. Correlación entre la absorbancia y el espesor de la capa de NTCs [16]

A continuación se describe de manera matemática la relación entre la absorbancia y la longitud de la capa de NTCs. En primer lugar mencionar que para poder aplicar las relaciones matemáticas que se van a describir es necesario asumir que la zona irradiada por el láser es uniforme. La absorbancia de la capa de NTCs se define

como $A = \varepsilon \cdot \rho \cdot l$, donde $\varepsilon [\mu m^2 mol^{-1}]$ es la absorptividad molar, $\rho [mol \mu m^{-3}]$ es la densidad molar del carbón en la capa y $l [\mu m]$ es la longitud del paso óptico a través de la capa de NTCs, lo que en este caso corresponde a la longitud de los NTCs.

Al producto $\varepsilon \rho$ se le denomina coeficiente de absorción $\alpha [\mu m^{-1}]$, y es función de la longitud de onda con la que se trabaja. Experimentalmente, Maruyama et al han encontrado que $\alpha(\lambda = 488 nm) \approx 0.147 \mu m^{-1}$. Por otro lado, el espesor de la capa de NTCs verticalmente alineados se define como $2L \equiv l$; por lo que, finalmente la relación entre la longitud de los NTCs y la absorbancia de la capa para $\lambda = 488 nm$ puede escribirse como $L \approx A \cdot 6.78 [\mu m]$.

Maruyama et al [16] han aplicado esta técnica al estudio de catalizadores basados en Co-Mo soportado sobre una lámina de cuarzo para el crecimiento de NTCs alineados verticalmente usando como fuente de carbón etanol. La metodología con la que han trabajado es la siguiente: Sobre la lámina de cuarzo se deposita mediante *dip-coating* una disolución de acetato de Co-Mo. Dicha lámina se calcina en aire a 400°C y, posteriormente, es reducida (e.g. 3% H₂ y 97% Ar) mientras se eleva la temperatura hasta la elegida para reacción (e.g. 800 °C). Tras alcanzar la temperatura de reacción se introduce la mezcla de reacción (e.g. 1700 Pa de etanol, resto N₂ hasta la presión de trabajo) y se mantiene en reacción entre 15 y 20 minutos. Durante la reacción, para calcular la altura de los NTCs alineados verticalmente, se irradia periódicamente la lámina de cuarzo con una longitud de onda de 488 nm y midiendo la absorbancia de la radiación láser se mide la evolución de la longitud de los NTCs [4].

2. Modelo cinético de crecimiento de nanotubos de carbono

En la figura 4 se puede ver un esquema de la reacción de formación de nanotubos de carbono. Según el mecanismo considerado, el hidrocarburo se adsorbe y reacciona sobre la superficie de las nanopartículas para dar lugar a carbono e hidrógeno; tras esto, el carbono forma un carburo metálico superficial sobre la superficie de la partícula metálica. Dado que el carburo metálico es metaestable en las condiciones de reacción, rápidamente se descompone dando lugar, de nuevo, carbono y metal. El carbono, una vez dentro de la partícula metálica, difunde a través de ella y/o sobre la superficie de la partícula metálica hasta alcanzar la interfase NTC-partícula metálica (interfase 2 en la figura 4) y una vez ha alcanzado la interfase, el carbón precipita

formando los NTCs. Por otra parte, y de forma simultánea, puede producirse la desactivación y/o el impedimento estérico durante el crecimiento de los NTCs lo que disminuye la velocidad de reacción.

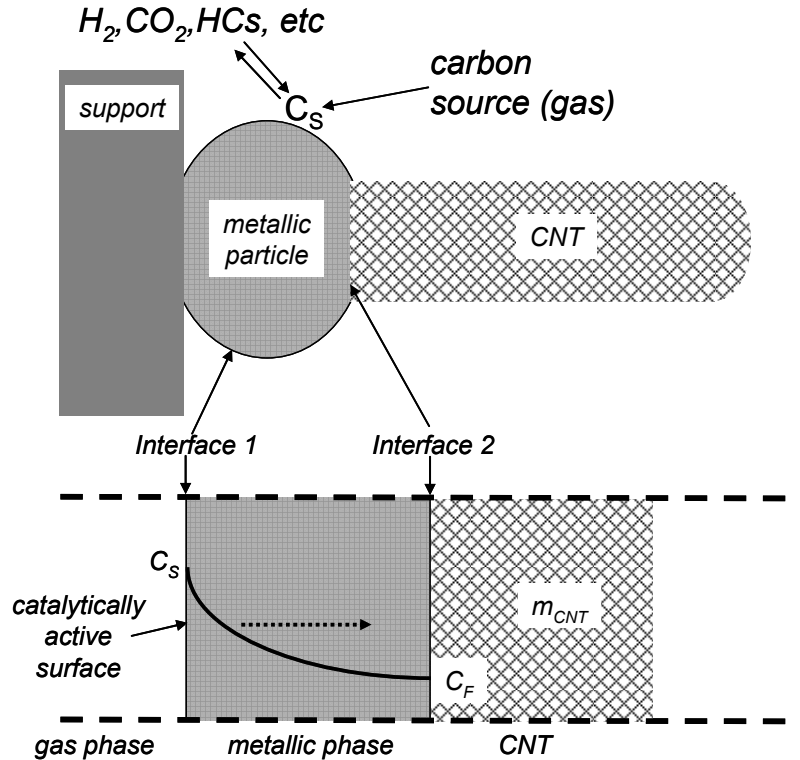


Figura 4. Esquema de crecimiento de los NTCs

2.1 Modelo cinético general

El modelo cinético que se propone a continuación parte de la idea propuesta inicialmente por Alstrup [17]. Este autor indicó que en las condiciones de reacción el carbono reacciona con la partícula metálica formando un carburo metaestable. Seguidamente, dicho carburo se descompone dejando el carbono introducido dentro de la partícula metálica. Recientemente, Monzón et al, basándose en la idea de Alstrup, han desarrollado un modelo cinético que considera que los átomos de carbono difunden a través de la partícula metálica gracias a la fuerza impulsora producida por la diferencia de concentración de átomos de carbono entre la interfase metálica (interfase 1 en la figura 4) y la interfase NTC-partícula metálica (interfase 2 en la figura 4). Tras esto, una

vez que los átomos de carbono han difundido se produce la nucleación de los mismos; y como se ha comentado anteriormente, precipitan formando los NTCs [13].

Suponiendo que el fenómeno de carburización-nucleación sigue un mecanismo autocatalítico, la velocidad de carburización puede expresarse como:

$$r_s = \frac{dC_s}{dt} = \psi_s \cdot (1 + K_s \cdot C_s) \cdot (C_{s_m} - C_s) \quad (1)$$

donde $C_s [gC/gcat]$ es la concentración de carbono en la superficie del carburo metálico, $\psi_s [tiempo^{-1}]$ es la función cinética intrínseca de carburización, la cuál depende de las condiciones de reacción (temperatura, composición de la alimentación, catalizador...), $C_{s_m} [gC/gcat]$ es la concentración máxima de carbono que puede haber en la superficie del carburo metálico y; por último, $K_s [gcat/gC]$ representa el peso del efecto autocatalítico durante la carburización [18]. Integrando la ecuación 1 obtenemos la variación de C_s con el tiempo:

$$\theta_s = \frac{C_s}{C_{s_m}} = \frac{S_0 - \exp(-\psi_c \cdot t)}{S_0 + K'_s \cdot \exp(-\psi_c \cdot t)} \quad (2a)$$

donde

$$\begin{aligned} \psi_c &= \psi_s \cdot (1 + K'_s); & K'_s &= K_s \cdot C_{s_m}; & \theta_{s_0} &= \frac{C_{s_0}}{C_{s_m}} \\ S_0 &= \frac{1 + K'_s \cdot \theta_{s_0}}{1 - \theta_{s_0}}; & 1 < S_0 < \infty \end{aligned} \quad (2b)$$

siendo θ_s el grado de carburización, θ_{s_0} el grado de carburización inicial, $\psi_c [tiempo^{-1}]$ la función cinética global de carburización y $C_{s_0} [gC/gcat]$ la concentración inicial en la superficie del carburo metálico. S_0 es un parámetro relacionado con el grado de carburización inicial del catalizador, normalmente, $\theta_{s_0} \approx 0 \Rightarrow S_0 = 1$, resultando la ecuación 2b:

$$\theta_s = \frac{C_s}{C_{s_m}} = \frac{1 - \exp(-\psi_c \cdot t)}{1 + K'_s \cdot \exp(-\psi_c \cdot t)} \quad (2c)$$

Sustituyendo ahora en la velocidad de carburización, la ecuación 1 se expresa como:

$$r_s = \frac{dC_s}{dt} = \frac{C_{s_m} \cdot S_0 \cdot \psi_c \cdot (1 + K'_s) \cdot \exp(-\psi_c \cdot t)}{(S_0 + K'_s \cdot \exp(-\psi_c \cdot t))^2} \quad (3)$$

Puede darse el caso en que la contribución de K'_s sea mucho menor que la de ψ_s ; por tanto, la velocidad de carburización se expresa como:

$$\frac{dC_s}{dt} = \psi_s \cdot (C_{s_m} - C_s) \Leftrightarrow \theta_s = 1 - (1 - \theta_{s_0}) \cdot \exp(-\psi_s \cdot t) \quad (4)$$

En contraposición, si el efecto autocatalítico domina el proceso, K'_s toma valores muy elevados y; por tanto, $\psi_c = \psi_s \cdot K'_s$, resultando:

$$\frac{dC_s}{dt} = \psi_s \cdot K'_s \cdot C_s \cdot (C_{s_m} - C_s) \Leftrightarrow \theta_s = \frac{1}{1 + \frac{1 - \theta_{s_0}}{\theta_{s_0}} \cdot \exp(-\psi_c \cdot t)} \quad (5)$$

Tras el proceso de nucleación, comienzan a formarse los nanotubos de carbono. El transporte de átomos de carbono a través de la partícula metálica es un proceso difusivo; y por tanto, la velocidad de crecimiento de los NTCs puede escribirse, asumiendo difusión unidireccional, como:

$$(r_c)_0 = \left. \frac{dm_c}{dt} \right|_{t=0} = k_c \cdot (C_s - C_F) \quad (6)$$

donde $(r_c)_0 [gC/(gcat \cdot tiempo)]$ es la velocidad intrínseca de crecimiento de los NTCs, $m_c [gC/gcat]$ la masa de los NTCs producidos sobre el catalizador, $k_c [tiempo^{-1}]$ es el coeficiente global de transferencia de materia del carbón a través de la partícula metálica y $C_F [gC/gcat]$ es la concentración de carbón en la interfase NTC – partícula metálica.

La ecuación 6 describe la velocidad de reacción de crecimiento de los NTCs sin tener en cuenta el efecto de la desactivación. En este caso, la desactivación del catalizador se debe, principalmente, al encapsulamiento de las partículas metálicas por deposición de coque [19]. Puesto que en la atmósfera de reacción hay hidrógeno, éste reacciona con el coque regenerando parte de la actividad catalítica del catalizador. Teniendo en cuenta lo anteriormente mencionado, la velocidad de desactivación puede escribirse como [20]:

$$r_a = -\frac{da}{dt} = \psi_d \cdot a^d - \psi_r \cdot (a^{d_m} - a) \quad (7)$$

siendo, a la actividad del catalizador, $\psi_d [tiempo^{-1}]$ es la función cinética de desactivación y $\psi_r [tiempo^{-1}]$ la función cinética de regeneración. Los valores de d y d_m dependen del mecanismo de reacción; para el caso que nos ocupa $d = 1$ y $d_m = 0.5$

[14] Sustituyendo ahora en la ecuación 6, la velocidad de crecimiento de los NTCs queda:

$$r_C = (r_C)_0 \cdot a = k_C \cdot (C_S - C_F) \cdot a \quad (8)$$

Además de la desactivación por coque, también podría tenerse en cuenta la desactivación por sinterización del catalizador [19]; aunque Monzón et al han demostrado que en este caso la sinterización se considera un caso particular de la ecuación 11 [21].

Como se comentó al principio del capítulo, la velocidad de crecimiento de los NTCs podía disminuir también por efecto del impedimento estérico. En el caso de los catalizadores porosos, este impedimento se debe principalmente al tamaño relativo de los NTCs con respecto a los poros del catalizador; ya que cuanto más crezcan más impedimento van a encontrar los NTCs para seguir creciendo. Por otro lado, para el caso de NTCs crecidos verticalmente alineados, el impedimento estérico se produce cuando algunos NTCs se salen de la linealidad impidiendo el crecimiento del resto de NTCs y; por tanto, disminuyendo la velocidad.

Este fenómeno lo que produce es una disminución en la llegada de átomos de carbono a la interfase NTC – partícula metálica, expresándose como:

$$C_F = \xi_H \cdot m_C^p \quad (9)$$

donde ξ_H es el factor de impedimento estérico y p es el orden cinético del impedimento estérico.

Finalmente, teniendo en cuenta todo lo expuesto anteriormente, la velocidad de crecimiento de los NTCs queda:

$$\frac{dm_C}{dt} + \xi_{HC} \cdot m_C^p \cdot a = \frac{j_{C_0} \cdot (S_0 - \exp(-\psi_C \cdot t))}{(S_0 + K'_S \cdot \exp(-\psi_C \cdot t))} \cdot a \quad (10)$$

definiendo:

$$\xi_{HC} = \xi_H \cdot k_C; \quad j_{C_0} = C_{S_m} \cdot k_C \quad (11)$$

A $j_{C_0} [gC / (gcat \cdot tiempo)]$ se le considera la velocidad de crecimiento de los NTCs cuando el catalizador está fresco y a $\xi_{HC} [gcat^{(1-p)} / (gC^{(1-p)} \cdot tiempo)]$ la constante intrínseca que describe el fenómeno del impedimento estérico.

En el anexo I se muestran las gráficas de las simulaciones realizadas para ver la influencia de los parámetros ψ_S y K'_S sobre el grado y la velocidad de carburización. Lo que se observa es que al aumentar ψ_S la carburización aumenta, lo que indica que la

carburización se produce antes y alcanza mayores valores. Si se analiza lo que ocurre en la simulación con K'_s , al aumentar este parámetro el período de inducción del proceso de carburización aumenta. Puesto que K'_s es un parámetro relacionado con el grado autocatalítico del proceso, aumentando su valor se consigue que hay una mayor contribución del proceso autocatalítico y; por tanto, el período de inducción se alarga.

Por otro lado, las figuras I.3 y I.4 del anexo I muestran dos gráficas para comprobar el efecto de la desactivación en este proceso. Se observa que cuando la desactivación está presente con el paso del tiempo la curva de velocidad de crecimiento de NTCs pasa por un máximo y comienza a decaer, lo que produce que el crecimiento de los NTCs vaya disminuyendo con el tiempo. Cuando no hay desactivación lo que ocurre es que la velocidad de crecimiento aumenta hasta que se mantiene constante, esto provoca que el aumento de masa con el tiempo sea prácticamente lineal.

Además, la figura I.5 del anexo I muestra el efecto de ψ_s sobre la masa de los NTCs crecidos y la velocidad de crecimiento de los mismos. Al aumentar ψ_s la velocidad de crecimiento de los NTCs aumenta, produciendo; por tanto, una mayor cantidad de NTCs. Esto es debido a que aumentar ψ_s implica un aumento en la etapa de carburización y; por tanto, una mayor cantidad de átomos de carbono por unidad de tiempo llegan a la interfase NTC – partícula metálica y precipitan formando los NTCs.

Por último, en el anexo II se han desarrollado tres casos particulares del modelo cinético propuesto anteriormente. Los casos particulares son: i) No hay efecto del impedimento estérico, ii) No hay efecto de la desactivación del catalizador, y iii) No hay efecto de la desactivación del catalizador y del impedimento estérico. Estos casos pueden aplicarse a situaciones particulares que corresponden con las hipótesis consideradas.

3. Aplicación del modelo cinético.

Tras haber presentado en el capítulo 2 el modelo cinético propuesto para describir el crecimiento de los nanotubos de carbono, en este capítulo, se presenta la aplicación a diferentes estudios experimentales de crecimiento de NTCs mediante distintas técnicas.

Desde un punto de vista matemático, el modelo cinético es un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (ODEs) de primer orden. Para su resolución numérica se ha utilizado el método de diferencias finitas explícitas. Una vez implementado el método en una aplicación informática (e.g. EXCEL), el ajuste de los datos cinético se ha realizado mediante el método de regresión no lineal multivariable, minimizando la suma de los errores al cuadrado (SRC) que es la función objetivo, y se define como:

$$\overline{SRC} = \frac{\sum (y_{\text{exp}} - y_{\text{calc}})^2}{y_{\text{exp}}} \quad (12)$$

En esta expresión y_{exp} es el valor experimental, y_{calc} el valor predicho por el modelo e $\overline{y_{\text{exp}}}$ el valor medio experimental.

En el anexo 4 se describe con detalle el ajuste de los datos experimentales mediante el método de regresión no lineal multivariable.

3.1 Aplicación del modelo al crecimiento de NTCs sobre catalizadores Ni-Al

En este caso, el modelo cinético se ha utilizado para analizar la influencia de la composición de la alimentación, i.e. la concentración de metano sobre el crecimiento de NTCs en termobalanza. El catalizador, preparado por coprecipitación a pH constante, contiene un 30% de Ni sobre un soporte de NiAl_2O_4 , [22].

La figura 5 muestra la evolución de los NTCs con el tiempo en función de la concentración de metano en la alimentación. En primer lugar, se observa que para este catalizador el período de inducción depende fuertemente de la concentración de metano haciéndose menor conforme se aumenta el flujo de metano. Por otro lado, al aumentar la concentración de metano la producción de NTCs es mayor.

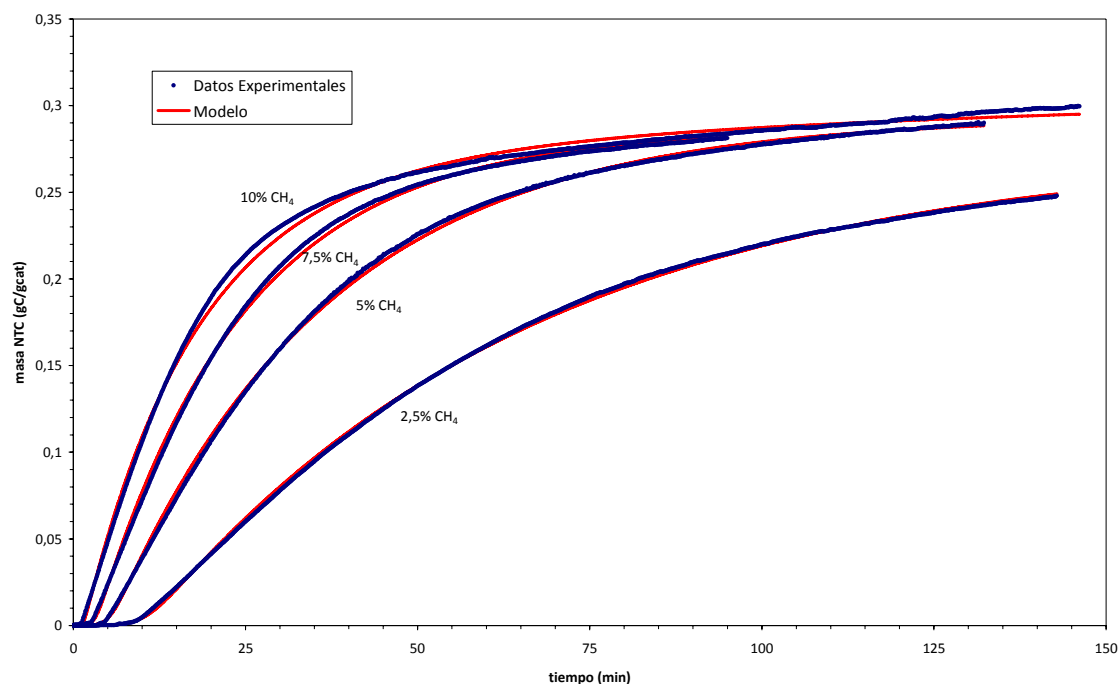


Figura 5. Evolución de los NTCs con el tiempo en función de la concentración de CH_4 .

En la figura 6 se muestra la evolución de la velocidad de crecimiento de los NTCs con el tiempo en función de la concentración de metano. En todas las curvas se observa la presencia de un máximo, esto es debido a que a tiempo cortos la desactivación todavía no es aparente y la velocidad de crecimiento de los NTCs aumenta rápidamente, con el paso del tiempo, la desactivación comienza a tener una mayor influencia lo que implica un descenso en la velocidad de crecimiento de los NTCs hasta alcanzar un valor constante. El hecho de que alcance un valor constante es debido a la existencia de una actividad residual en el catalizador, tal y como contempla el modelo desarrollado.

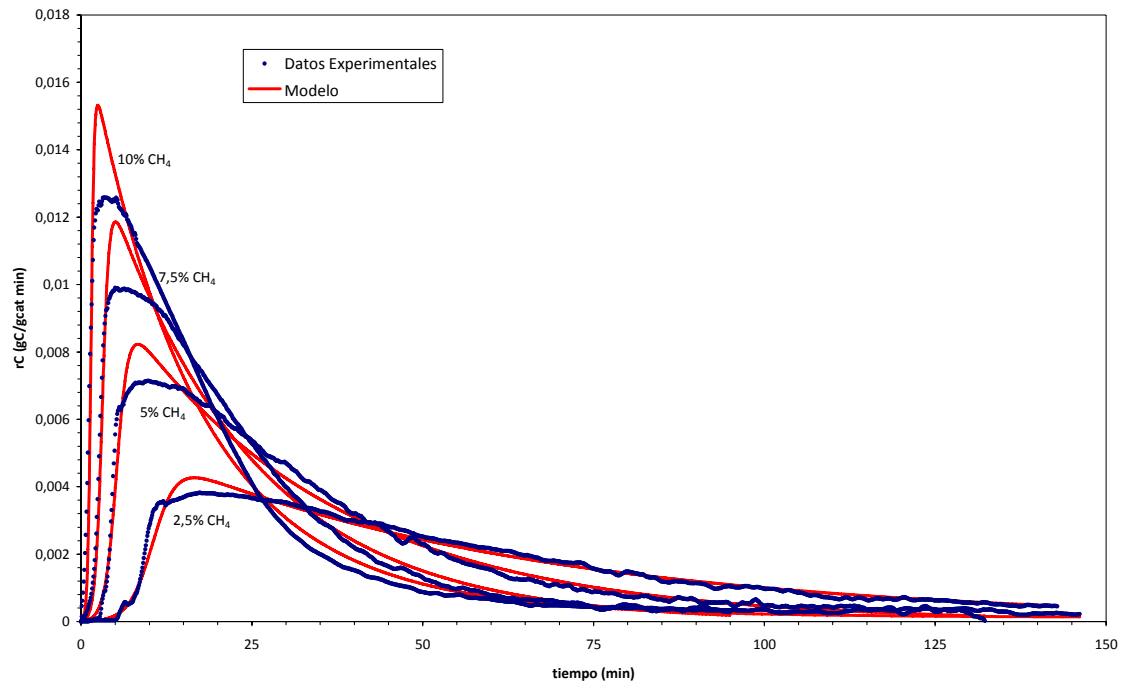


Figura 6. Evolución de la velocidad de formación de los NTCs con el tiempo en función de la concentración de CH_4 .

En las figuras 7 y 8 se muestra la evolución de los parámetros cinéticos con la concentración de metano en la alimentación. Tanto j_{C0} como Ψ_s aumentan al aumentar la concentración de metano ya que un aumento en la fuente de carbono favorece el proceso de carburización y el proceso de crecimiento de los NTCs, En el caso de j_{C0} el motivo se debe a que al haber una mayor cantidad de átomos de carbono se favorece la transferencia de materia a través de la partícula metálica. El parámetro Ψ_d también crece conforme aumenta la concentración de metano ya que al haber una mayor cantidad de carbono se favorece la desactivación por formación de coque. Por último, a la vista de los resultados obtenidos en la figura 4 el valor de Ψ_r se puede considerar nulo para todos los experimentos.

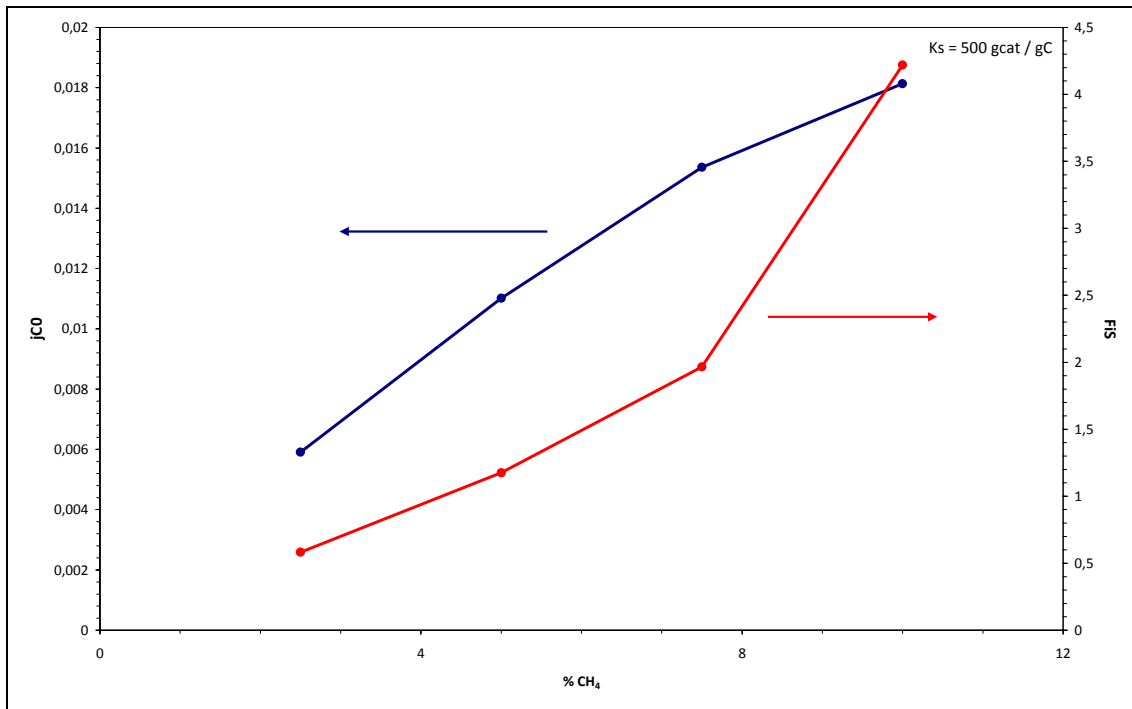


Figura 7. Influencia de la concentración de metano en los parámetros j_{CO} y Ψ_s

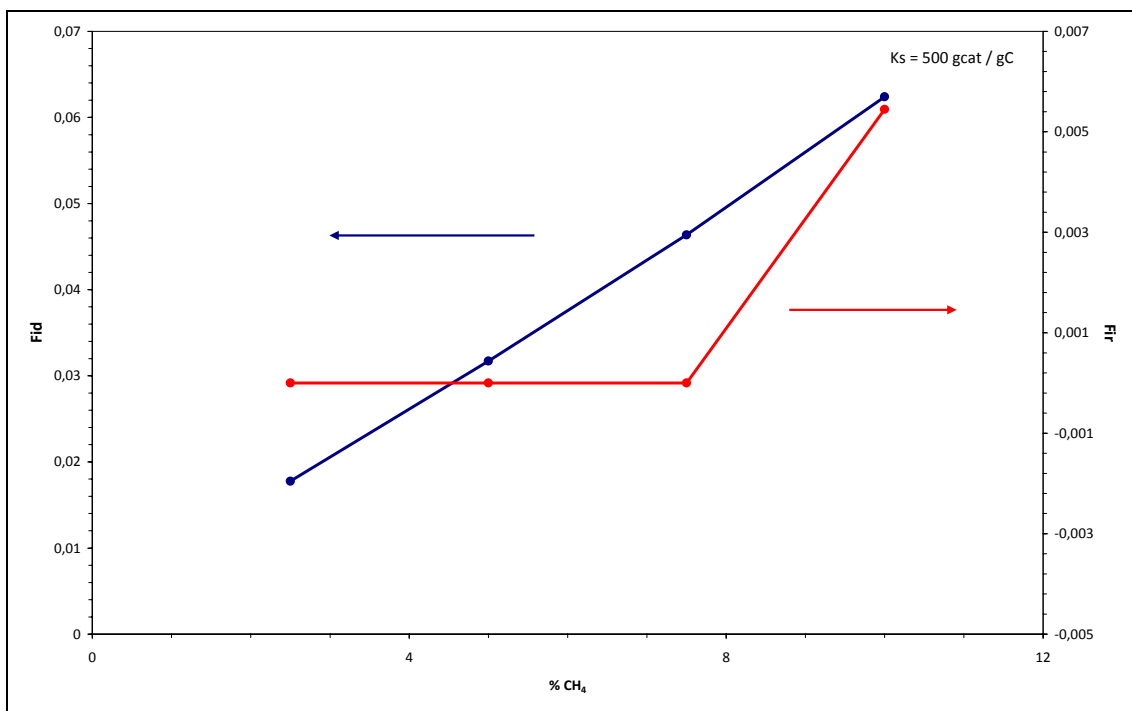


Figura 8. Influencia de la concentración de metano en los parámetros Ψ_d y Ψ_r

En este último caso se ajustaron unos 6000 datos experimentales y se obtuvo un valor de \overline{SRC} igual a 0.118 lo que da idea del buen ajuste obtenido por el modelo. La figura 5 muestra gráficamente el buen ajuste entre los datos experimentales y los predichos por el modelo.

3.2 Aplicación del modelo al crecimiento de NTCs sobre catalizadores Ni-Mg-Al

En este caso, el modelo cinético se ha utilizado para analizar la influencia de la composición de la alimentación, la temperatura de reacción y la temperatura de reducción sobre el crecimiento de NTCs en termobalanza. El catalizador, preparado por coprecipitación a pH constante, contiene un 30% de Ni sobre un soporte de MgAl_2O_4 , [23].

3.2.1 Influencia de la composición de la alimentación

La figura 9 muestra la influencia de la concentración de metano sobre el crecimiento de los NTCs, así como el ajuste obtenido por el modelo. Se observa que al aumentar la concentración de metano la producción de NTCs aumenta ya que aumenta la velocidad de formación de NTCs debido a una mayor presencia de átomos de carbono; pero por otro lado, este hecho también tiene un efecto negativo ya que aumenta la desactivación por la formación de especies indeseadas (e.g. coque) que inhiben las etapas de carburización y precipitación. Esto produce una disminución en la velocidad de formación de NTCs lo que conlleva una disminución en la formación de NTCs, como se aprecia en la figura 9.

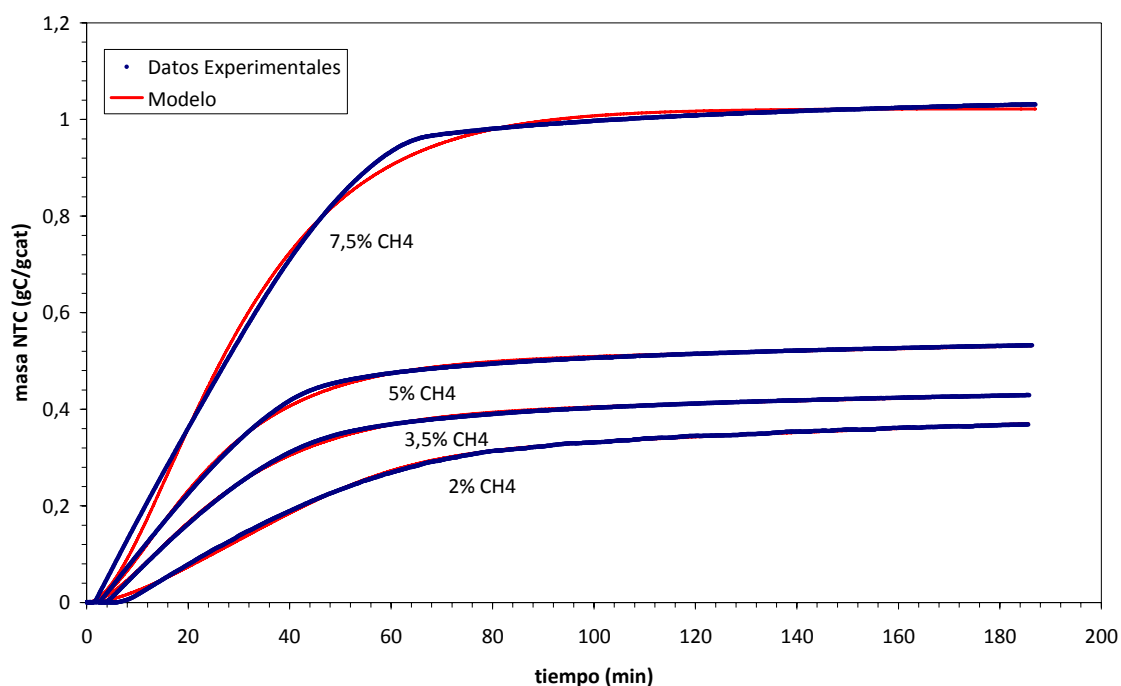


Figura 9. Influencia de la concentración de metano sobre el crecimiento de los NTCs. Conc $H_2 = 0\%$ para todos los experimentos.

La figura 10 muestra la variación de los parámetros j_{C0} y Ψ_s con la concentración de metano en la alimentación. Al aumentar la concentración de metano ambos parámetros aumentan. En el caso de j_{C0} el motivo se debe a que al haber una mayor cantidad de átomos de carbono se favorece la transferencia de materia a través de la partícula metálica. De igual forma, un mayor número de átomos de carbono sobre la superficie metálica favorece el fenómeno de carburización, representado por el parámetro Ψ_s .

En la figura 11 se analiza como afecta la concentración inicial de metano a los parámetros Ψ_d y Ψ_r . Lógicamente Ψ_r disminuye al aumentar la concentración de metano ya que una mayor presencia de átomos de carbono favorece el encapsulamiento de las partículas metálicas por carbono amorfo inhibiendo la regeneración del catalizador. En cuanto a la variación de Ψ_d se asume que la inhibición de la regeneración es más importante que la desactivación.

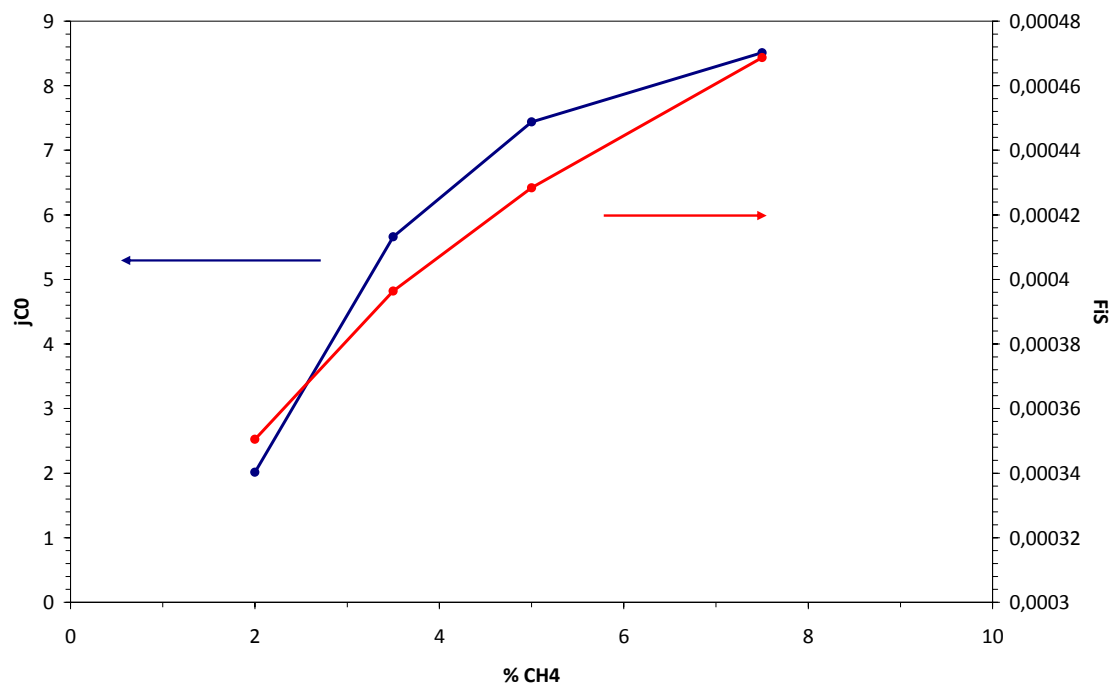


Figura 10. Influencia de la concentración de metano en los parámetros j_{C0} y Ψ_s

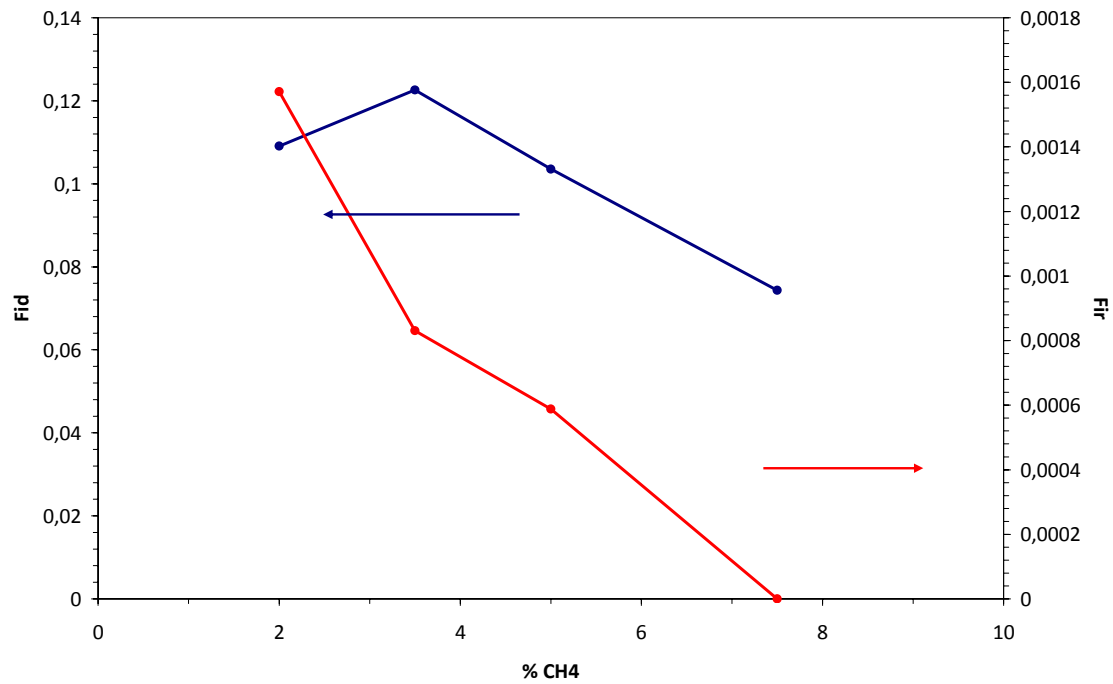


Figura 11. Influencia de la concentración de metano en los parámetros Ψ_d y Ψ_r

La figura 12 muestra la variación del parámetro K_S con la concentración de metano. Se observa que al aumentar la concentración de metano, el valor de K_S disminuye. La explicación es la siguiente, al fijarse en la figura 6 se observa que al aumentar la concentración de metano el período de inducción disminuye; por tanto, al tener un menor período de inducción el valor de K_S deberá disminuir, como así se observa en la figura 12.

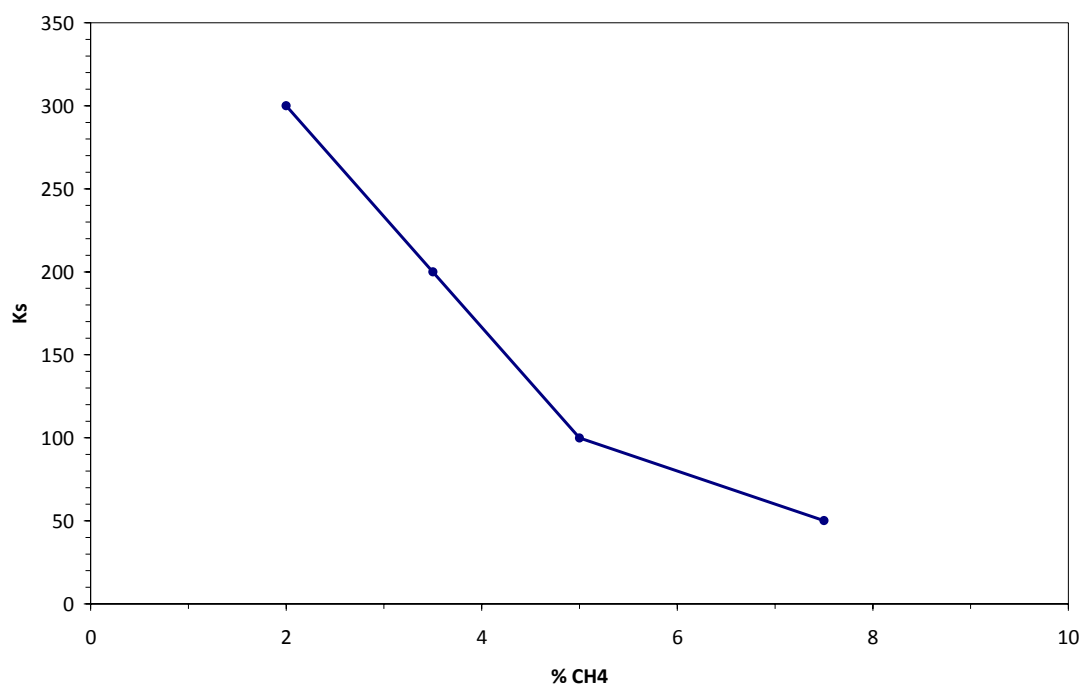


Figura 12. Influencia de la concentración de metano en el parámetro K_s .

Una vez se ha visto como influye la composición de metano se va a analizar como lo hace la composición de hidrógeno.

La figura 13 muestra la influencia de la concentración de hidrógeno en el crecimiento de NTCs, así como el ajuste obtenido con el modelo. En primer lugar comentar la diferencia evidente que hay entre tener hidrógeno en la alimentación y no tenerlo. Si se trabaja con una alimentación libre de hidrógeno el fenómeno de la desactivación es mucho más palpable por lo que la velocidad de crecimiento de NTCs disminuye mucho antes. Por el contrario, si se trabaja con una alimentación con hidrógeno la desactivación es mucho menor; por otro lado, al aumentar la concentración de hidrógeno el crecimiento de NTCs disminuye: Esto se debe a que el hidrógeno y el metano compiten por los centros activos; y por tanto, un aumento en la cantidad de hidrógeno disminuye la cantidad de carbono en los centros activos del catalizador.

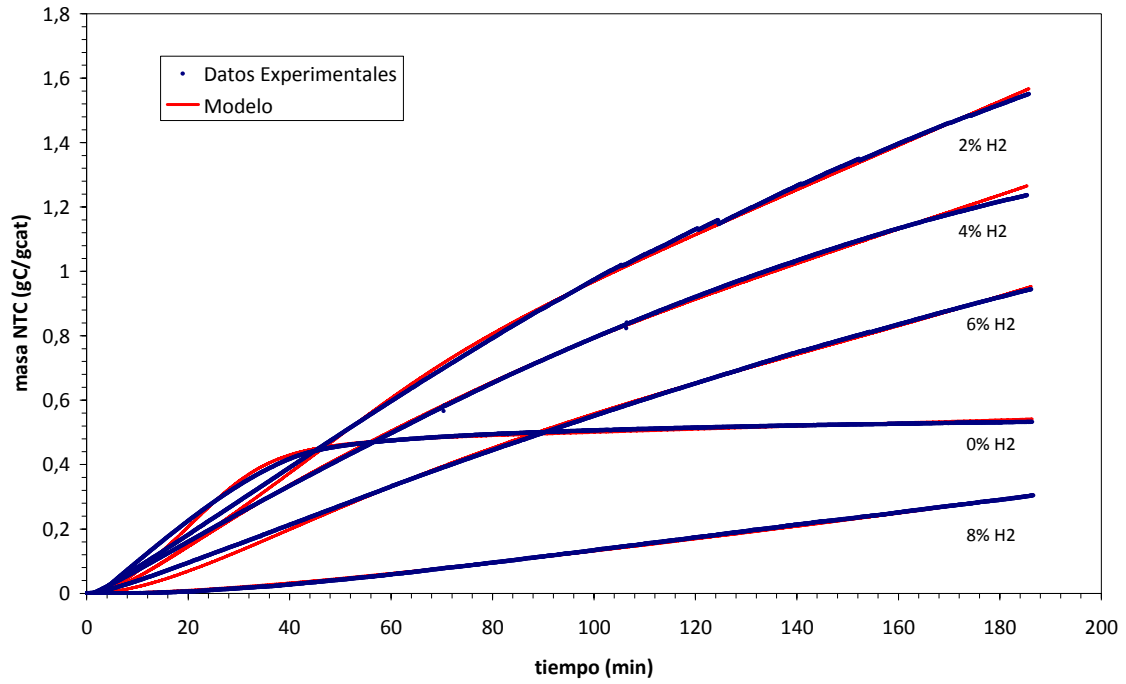


Figura 13. Influencia de la concentración de hidrógeno sobre el crecimiento de NTCs. Conc $\text{CH}_4 = 5\%$ para todos los experimentos.

En la figura 14 se puede ver la variación de j_{C0} y Ψ_s con la concentración de hidrógeno. Al aumentar la presión parcial de hidrógeno j_{C0} aumenta, mientras que Ψ_s disminuye. Esto coincide con el rol que juega el hidrógeno en el modelo propuesto. La figura 15 muestra la variación de Ψ_d y Ψ_r con la concentración de hidrógeno; como pasaba con los otros dos parámetros, la variación concuerda con lo esperado al interaccionar el hidrógeno con los centros activos.

En este caso, al realizar los ajustes se ha comprobado que el parámetro K_S es independiente de la concentración de hidrógeno.

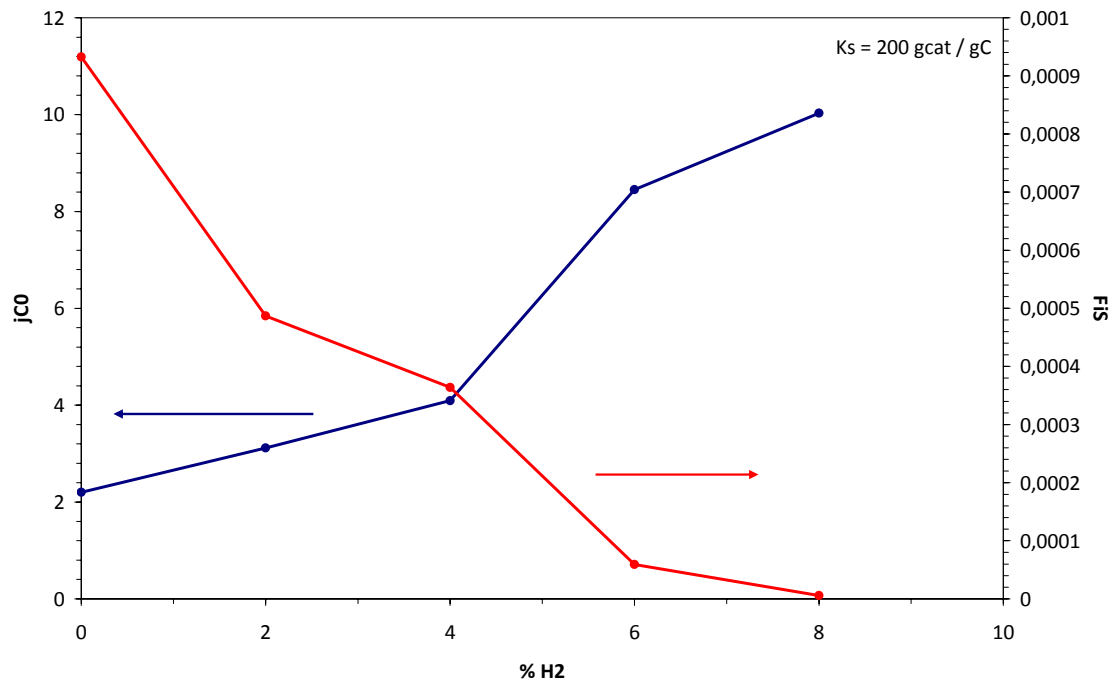


Figura 14. Influencia de la concentración de hidrógeno en los parámetros j_{CO} y Ψ_s

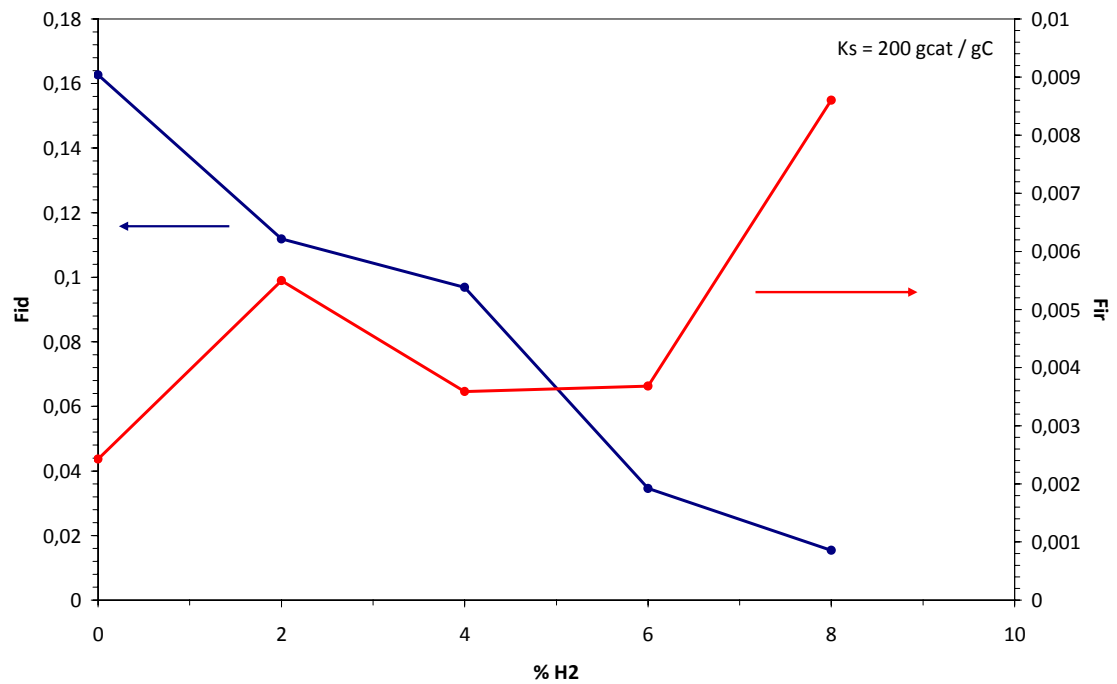


Figura 15. Influencia de la concentración de hidrógeno en los parámetros Ψ_d y Ψ_r

3.2.2 Influencia de la temperatura de reducción

La figura 16 muestra la evolución de los NTCs con el tiempo en función de la temperatura de reducción. En primer lugar, comentar que la reducción se ha llevado a

cabo en una atmósfera de 5% H_2 y 95% N_2 ; y que la reacción se ha llevado a cabo a 600 °C.

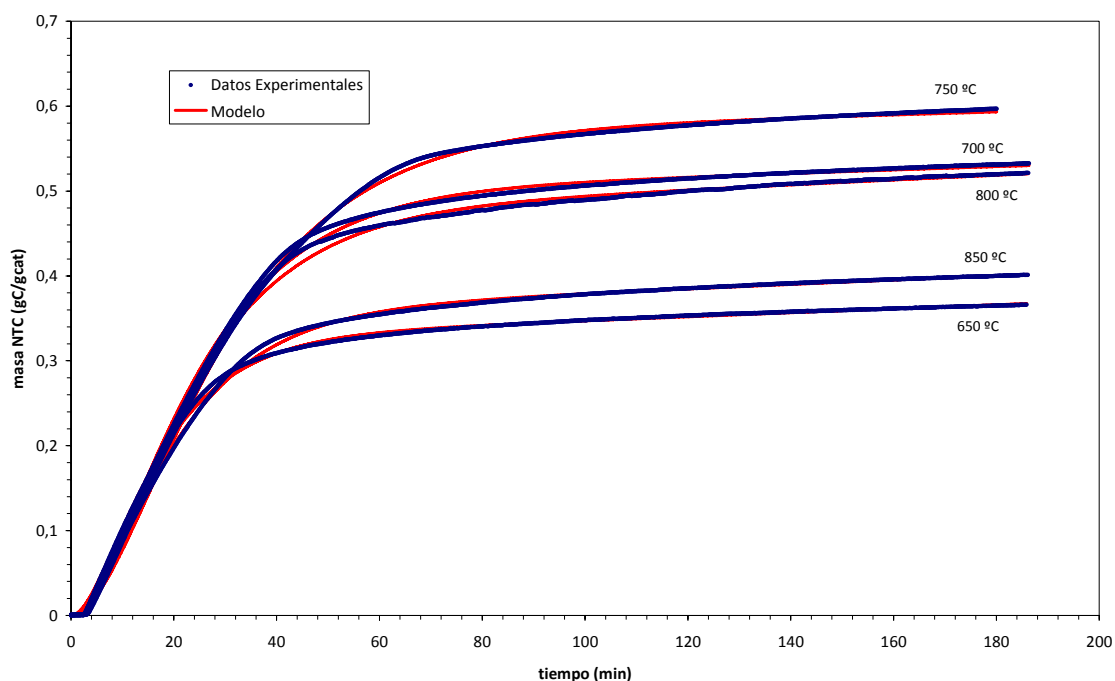


Figura 16. Influencia de la temperatura de reducción sobre el crecimiento de NTCs.

Como se observa en la figura 16, la influencia de la temperatura de reducción pasa por un máximo, el cuál se da a 750 °C. Esto se debe a que al aumentar la temperatura, por un lado hay más sitios activos; pero por el contrario, un aumento de temperatura conlleva que el catalizador se sinteriza más y que, por tanto, pierda actividad, lo que se traduce en la aparición del máximo mencionado.

La figura 17 muestra la variación de j_{CO} y Ψ_s con la temperatura de reducción. La variación de j_{CO} presenta un máximo para el máximo de producción de NTCs; es decir, 750 °C. De acuerdo con lo dicho anteriormente, un aumento de temperatura permite una mayor difusión, lo que repercute en un aumento de j_{CO} ; pero cuando se aumenta mucho la temperatura, la sinterización disminuye la actividad y el flujo de carbón disminuye. En cuanto a los parámetros de carburización, en los primeros ajustes se observó que K_s permanecía prácticamente constante; así que se asumió constante para los ajustes definitivos. Por otro lado, Ψ_s presenta un mínimo para la temperatura de 750 °C aunque como la influencia de este parámetro es mucho menor ya que su valor es cuatro órdenes de magnitud menor, el aumento de j_{CO} compensa la disminución en la velocidad de carburización.

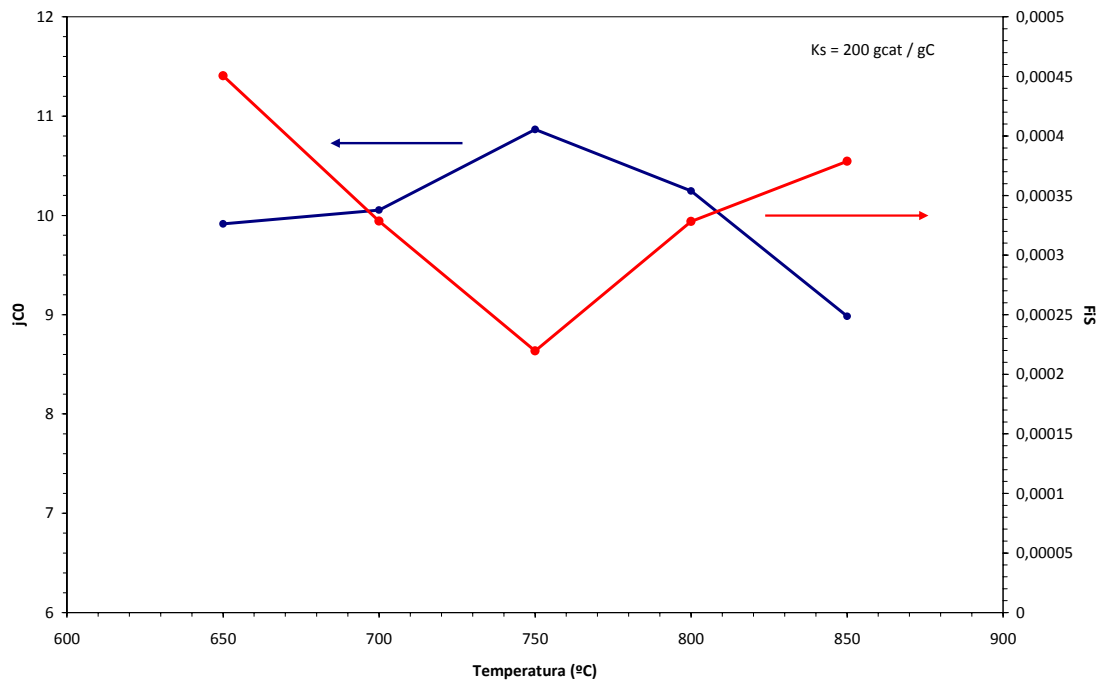


Figura 17. Influencia de la temperatura de reducción en los parámetros j_{C0} y Ψ_s

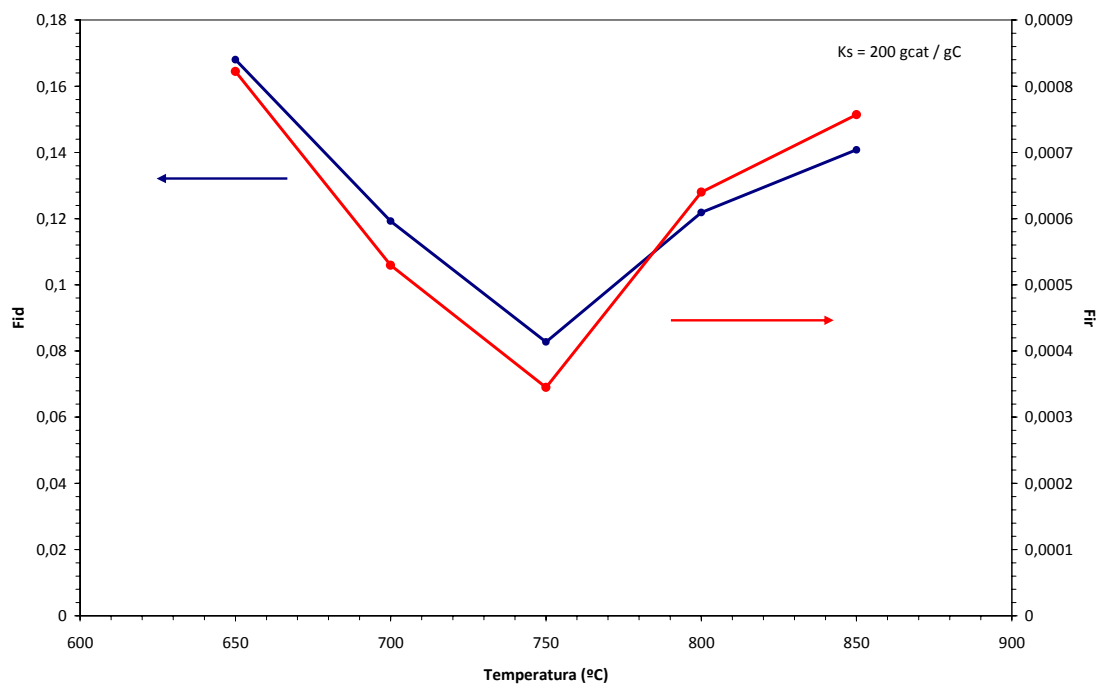


Figura 18. Influencia de la temperatura de reducción en los parámetros Ψ_d y Ψ_r

La figura 18 muestra la variación de Ψ_d y Ψ_r con la temperatura de reducción. La variación de Ψ_d concuerda con lo explicado para el caso de j_{C0} . Por otro lado, la variación de Ψ_r obtenida probablemente se debe a la dificultad para obtenerla debido a que los experimentos no fueron muy duraderos en el tiempo.

3.2.3 Influencia de la temperatura de reacción

La figura 19 muestra la variación en la producción de NTCs con el tiempo en función de la temperatura de reacción. En el rango de temperaturas estudiado (550 °C a 650 °C) se observa claramente dos zonas diferenciadas. En la primera zona, de baja temperatura, el crecimiento es prácticamente lineal lo que indica que el fenómeno de desactivación es leve. En la segunda zona, la curva de crecimiento se curva con el paso del tiempo lo que indica que el fenómeno de desactivación está presente de forma notable.

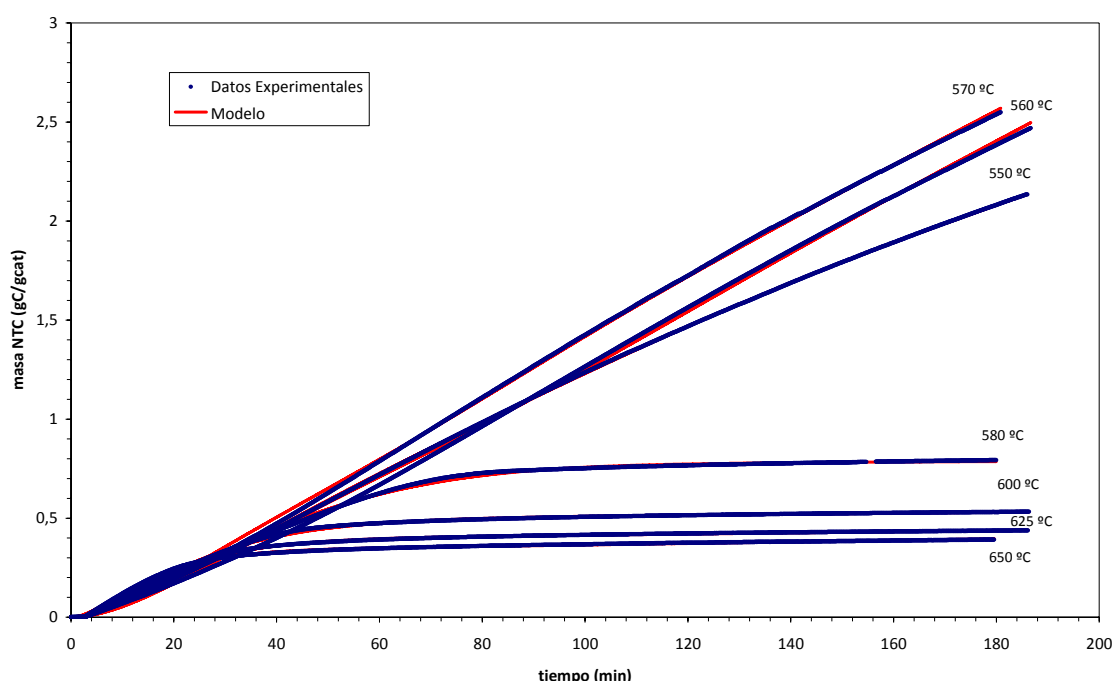


Figura 19. Influencia de la temperatura de reacción sobre el crecimiento de NTCs.

La figura 20 muestra la variación de j_{C0} y Ψ_s con la temperatura de reacción y la tabla 1 muestra las energías de activación y los factores pre-exponenciales para los parámetros cinéticos. En la figura 20 se observa que j_{C0} aumenta conforme aumenta la temperatura de reacción, lógico ya que al aumentar la temperatura aumenta la difusión. Atendiendo a los resultados mostrados en la tabla 1, la energía de activación para j_{C0} aumenta al pasar de baja temperatura a alta temperatura, lo que indica que a alta temperatura el crecimiento de NTCs está desfavorecido.

En cuanto al fenómeno de carburización, la tendencia en función de la temperatura de reacción es similar a la difusión; es decir, al aumentar la temperatura de

reacción aumenta Ψ_s . Por otro lado, la energía de activación disminuye al pasar de la zona de baja temperatura a la de alta temperatura; por tanto, la carburización superficial está favorecida a altas temperaturas.

Tabla 1. Energías de activación y factores pre-exponenciales de los parámetros cinéticos para bajas (B.T.) y altas (A.T.) temperaturas.

Parámetro	$\ln(k_0)(B.T.)$	$E_A(B.T.)(kJ/mol)$	$\ln(k_0)(A.T.)$	$E_A(A.T.)(kJ/mol)$
j_{CO}	3.7 ± 0.2	13.5 ± 0.6	6.4 ± 0.6	32.1 ± 2.3
Ψ_s	4.2 ± 0.3	85.7 ± 2.8	9.4 ± 0.8	58.6 ± 3.1
Ψ_d	10.0 ± 0.7	87.4 ± 5.0	5.5 ± 0.4	56.7 ± 2.8
Ψ_r	16.1 ± 1.3	150.8 ± 6.1	9.3 ± 0.7	106.1 ± 4.1

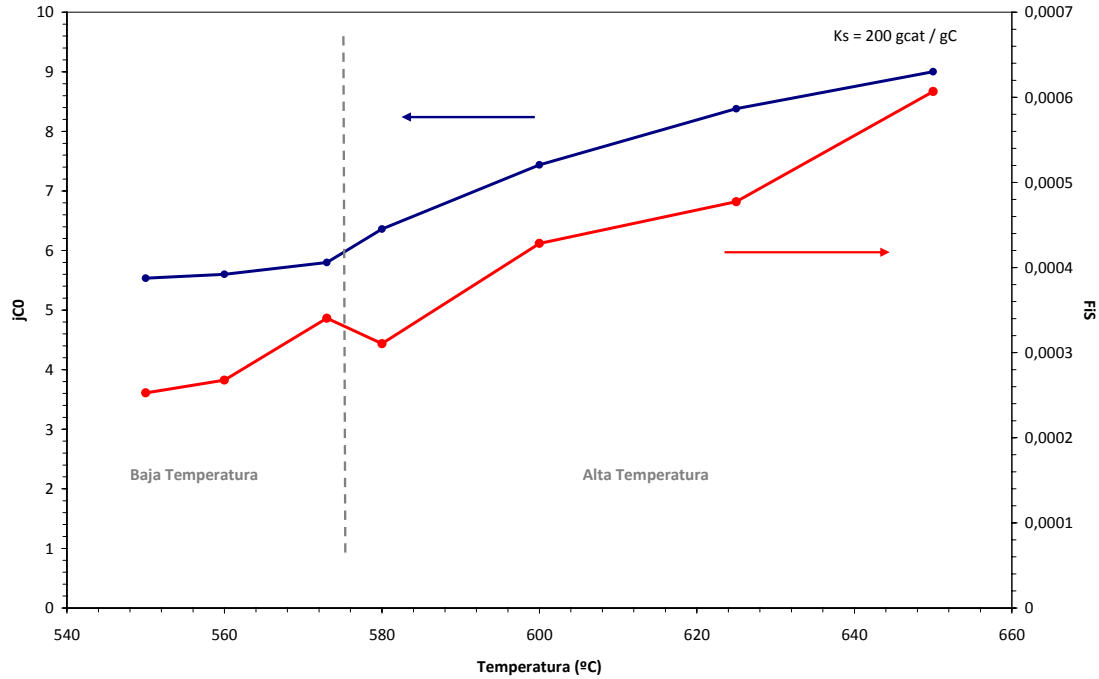


Figura 20. Influencia de la temperatura de reacción en los parámetros j_{CO} y Ψ_s

En la figura 21 se muestra la variación de Ψ_d y Ψ_r con la temperatura de reacción. Se observa que al aumentar la temperatura, el valor de Ψ_d también aumenta debido a que la desactivación es un fenómeno activado con la temperatura y que, además, también puede darse lugar el fenómeno de sinterización. Tanto para Ψ_d como para Ψ_r la energía de activación disminuye al pasar de la zona de baja temperatura a la de alta temperatura, indicando que el catalizador se desactiva más a altas temperaturas. Además, el valor de la energía de activación para Ψ_r es mayor que para Ψ_d en ambas

zonas, lo que indica que el fenómeno de formación de coque está favorecido frente a la gasificación del mismo.

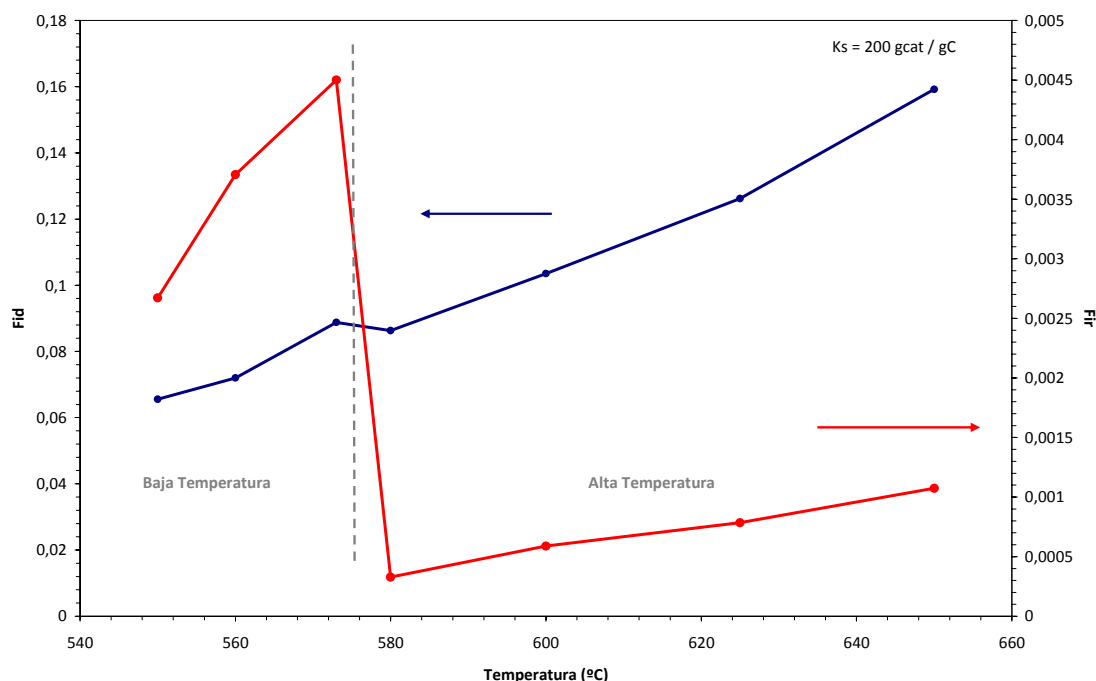


Figura 21. Influencia de la temperatura de reacción en los parámetros Ψ_d y Ψ_r

Además, la tabla 2 muestra el valor de la suma de los errores al cuadrado para todos los casos vistos en los apartados anteriores. Se aprecia, que salvo para el caso de la influencia de la temperatura de reducción, el valor de la suma promedio de los residuos al cuadrado es muy bajo, lo que da idea de que se ha obtenido un ajuste excelente. Además, en las figuras 6, 10, 13 y 16 se comparan los resultados experimentales con los obtenidos en el ajuste con el modelo. Cabe destacar la buena concordancia entre ambos, a pesar de que para cada ajuste se tenían entre 8000 y 10000 datos experimentales.

Tabla 2. Valor promedio de la SRC para cada variable estudiada.

	\overline{SRC}
Variación de metano	0.006
Variación de hidrógeno	0.010
Variación de la temperatura de reducción	4.814
Variación en la temperatura de reacción	0.006

Por último, comparando la figura 5 con la figura 9 se puede ver el efecto que produce la adicción de MgO al catalizador. Se observa que la producción de NTCs es mayor cuando se adiciona MgO al catalizador, esto se debe a que la adición de MgO produce un aumento en la actividad y en la estabilidad del catalizador Ni-Al. Esta mejora es debida a que se mejora la interacción del Ni con el soporte evitando la formación de partículas metálicas de gran tamaño [23].

3.3 Aplicación del modelo al crecimiento de NTCs alineados verticalmente (VA-SWNT)

En este caso, el modelo cinético se ha utilizado para analizar la influencia de la composición de la alimentación, i.e. la concentración de etanol y de la temperatura de operación sobre el crecimiento de VA-SWNT sobre un catalizador de Co-Mo/SiO₂. El crecimiento se sigue mediante absorbancia óptica [4], apartado 1.1. Mediante la técnica utilizada se obtienen datos experimentales de altura de los VA-SWNTs; la cual puede relacionarse directamente con la masa de NTCs, i.e. $L \propto m_c$ [14].

Por otra parte, al aplicar el modelo cinético se ha obtenido que el valor del parámetro K_s es cero, lo que implica que el efecto autocatalítico durante la etapa de carburización es despreciable. En este caso particular, el modelo cinético puede resolverse analíticamente, obteniéndose la siguiente solución:

$$L = j_{C0} \cdot \left(C_0 \cdot t + \sum_{i=1}^{i=5} C_i \cdot (1 - \exp(-k_i \cdot t)) \right) \quad (12)$$

En la siguiente tabla se recoge el significado de los parámetros que aparecen en la ecuación 12.

Tabla 3. Significado de los parámetros cinéticos de la ecuación 12

$C_0 = a_s^2$	$C_1 = -\frac{\psi_s}{C_0}$	$C_2 = 4 \cdot \frac{a_s \cdot (1 - a_s)}{\psi_G}$	$C_3 = -4 \cdot \frac{a_s \cdot (1 - a_s)}{\psi_G + 2 \cdot \psi_s}$
	$k_1 = \psi_s$	$k_2 = \frac{\psi_G}{2}$	$k_3 = \frac{k_2}{\psi_s}$
$C_4 = \frac{(1 - a_s)^2}{\psi_G}$	$C_5 = -\frac{(1 - a_s)^2}{\psi_G + \psi_s}$	$a_s = \frac{\psi_r}{\psi_d + \psi_r}$	
$k_4 = \psi_G$	$k_5 = \psi_G + \psi_s$	$\psi_G = \psi_d + \psi_r$	

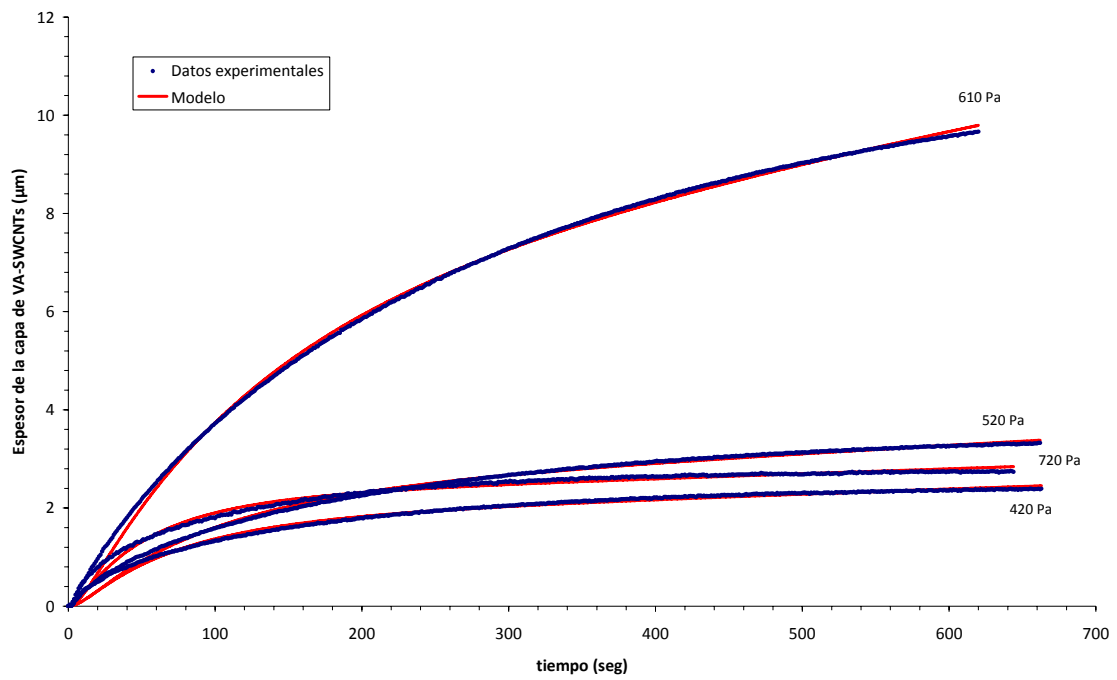


Figura 22. Evolución de los VA-SWCNTs con el tiempo en función de la concentración de etanol a 750 °C

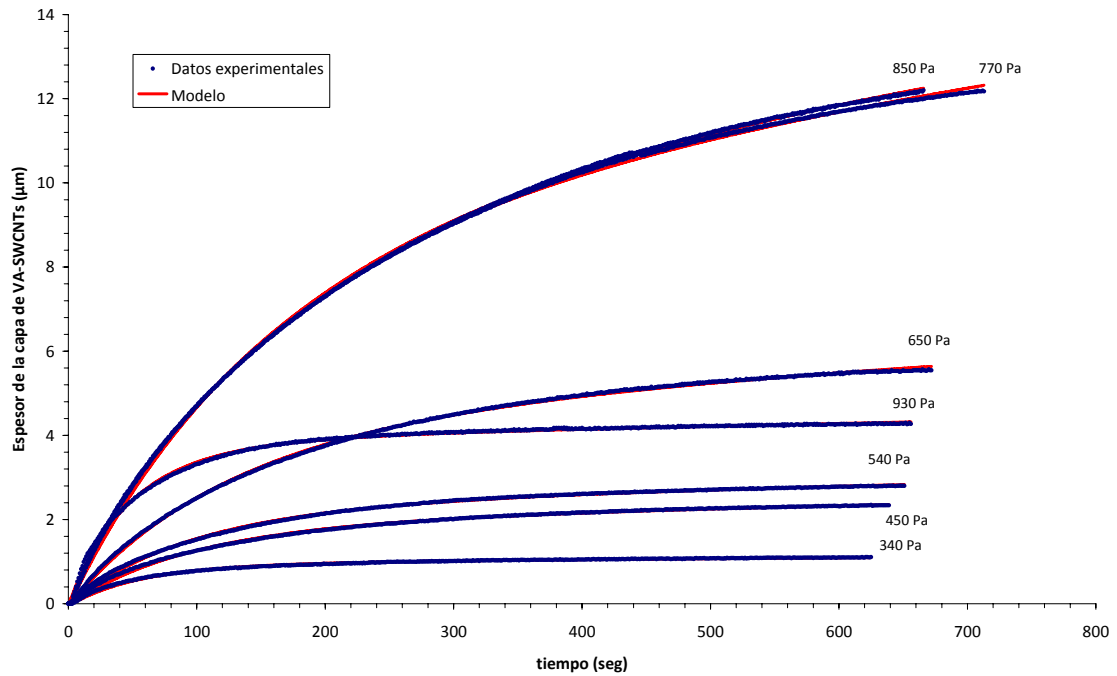


Figura 23. Evolución de los VA-SWCNTs con el tiempo en función de la concentración de etanol a 775 °C

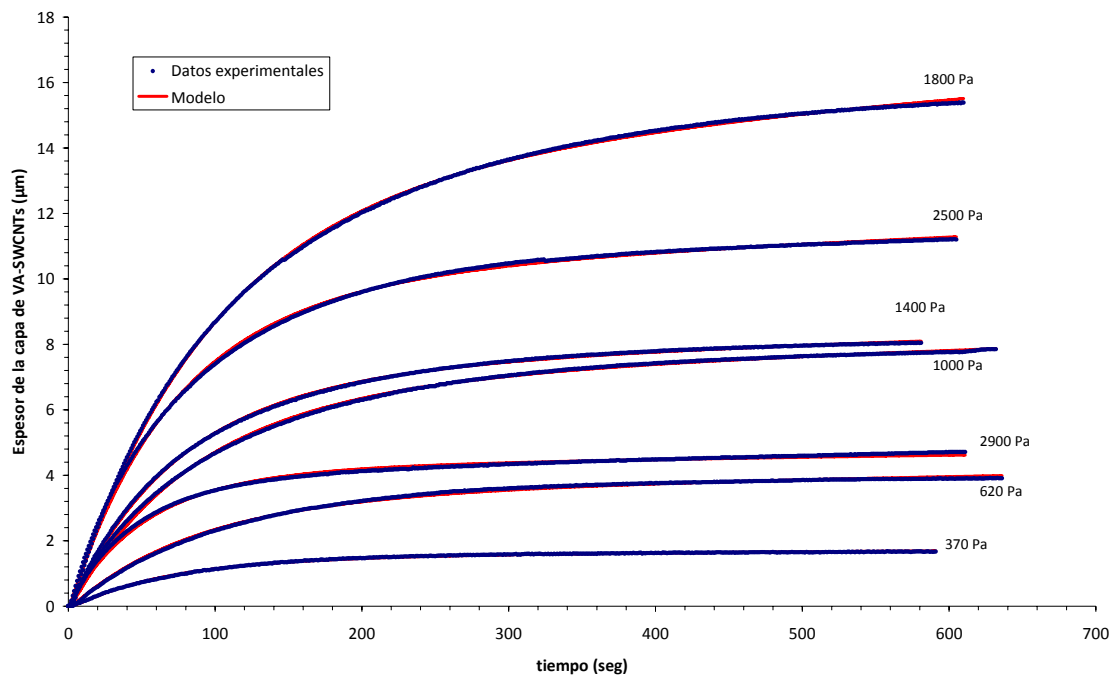


Figura 24. Evolución de los VA-SWCNTs con el tiempo en función de la concentración de etanol a 800 °C

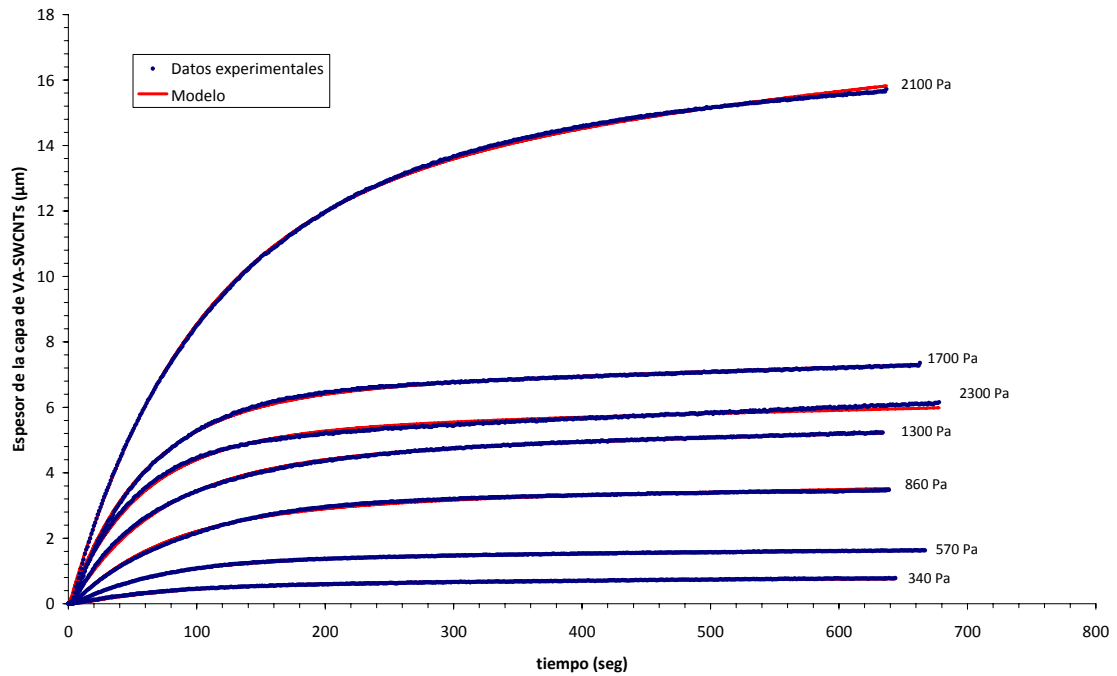


Figura 25. Evolución de los VA-SWCNTs con el tiempo en función de la concentración de etanol a 825 °C

Las figuras 22 a 25 muestran la evolución de los nanotubos de carbono alineados verticalmente en función de la presión parcial de etanol para las temperaturas 750 °C, 775 °C, 800 °C y 825 °C. Para todas las temperaturas se tiene una presión de etanol óptima a cuál se produce una mayor cantidad de VA-SWNTCs. Esto se debe a la competencia existente entre la producción de nanotubos de carbono y el efecto de la desactivación; ya que al ir aumentando la cantidad de etanol, aumenta el número de átomos en la superficie metálica lo que repercute en una mayor velocidad de crecimiento de los NTCs, pero por el contrario cuando la cantidad de etanol es muy elevada la producción de coque es muy alta produciendo un descenso en la velocidad de formación de los NTCs.

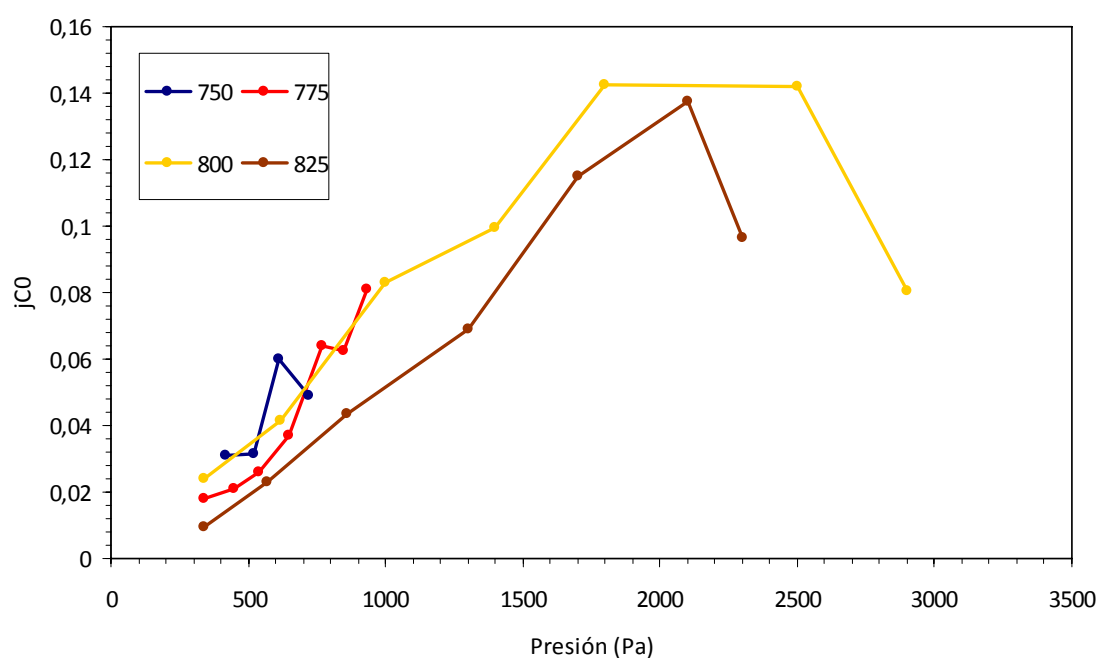


Figura 26. Evolución del parámetro j_{CO} con al presión de etanol para las temperaturas estudiadas

La figura 26 muestra la evolución del parámetro j_{CO} con la presión parcial de etanol para las diferentes temperaturas estudiadas. Se observa que para todas las temperaturas, salvo para 775 °C, el parámetro j_{CO} pasa por un máximo que coincide con el valor de presión parcial óptimo para cada temperatura. Esto se debe a la competencia entre la producción de NTCs y la desactivación comentada anteriormente.

Además si se compara la figura 26 con la figura 5(b) del artículo de Maruyama et al [4] se observa que la tendencia del parámetro γ_0 es similar a la de j_{CO} . El significado físico de ambos parámetros es el mismo, velocidad inicial de crecimiento de

NTCs, y el hecho de que la tendencia sea similar implica que el modelo propuesto es válido para el crecimiento de nanotubos de carbono verticalmente alineados.

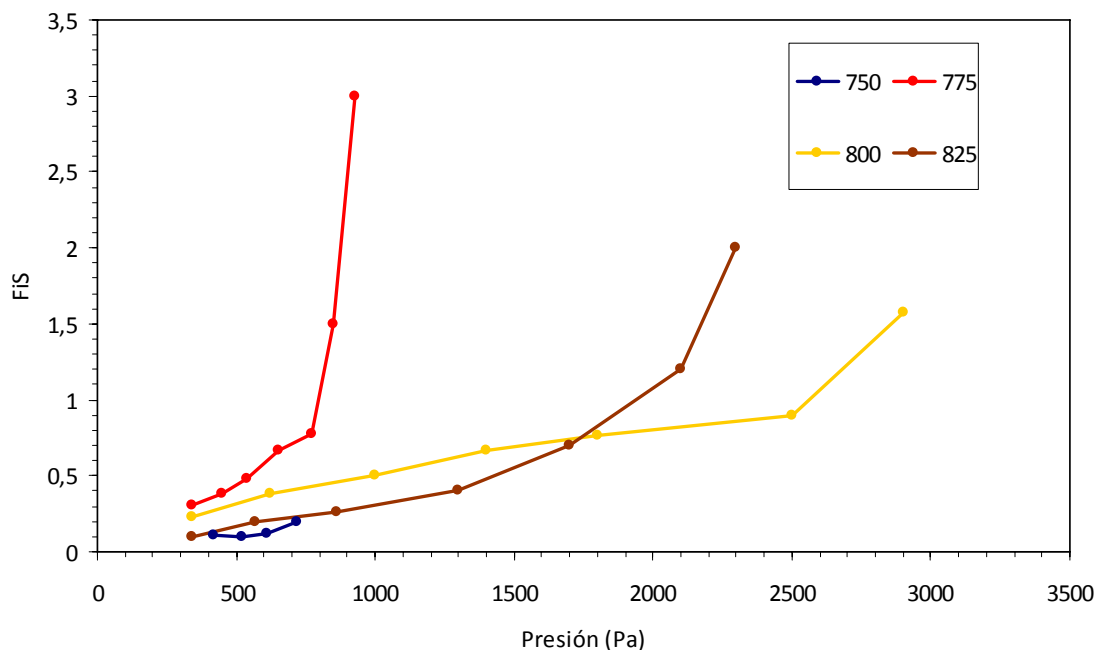


Figura 27. Evolución del parámetro Ψ_s con al presión de etanol para las temperaturas estudiadas

La figura 27 muestra la evolución del parámetro Ψ_s con la presión parcial de etanol en el rango de temperaturas estudiadas. Como se aprecia, al aumentar la cantidad de etanol aumenta el valor del parámetro Ψ_s para las cuatro temperaturas seleccionadas. Esto se debe a que al tener una mayor cantidad de átomos de carbono aumenta el fenómeno de carburización superficial.

Por último, no se muestran la variación de los parámetros relacionados con la desactivación. En el caso de Ψ_r se debe a que prácticamente no varía su valor al variar la presión de etanol por lo que para cada temperatura se consideró un valor constante. La figura 28 muestra el valor de Ψ_r en función de la temperatura. La disminución de la velocidad intrínseca de regeneración del catalizador, Ψ_r , con la temperatura puede deberse a que la regeneración se deba a la gasificación de los depósitos carbonosos con hidrógeno adsorbido sobre el catalizador. Al aumentar la temperatura la fracción de H_2 adsorbida disminuye lo que implica que la velocidad neta de regeneración también disminuirá.

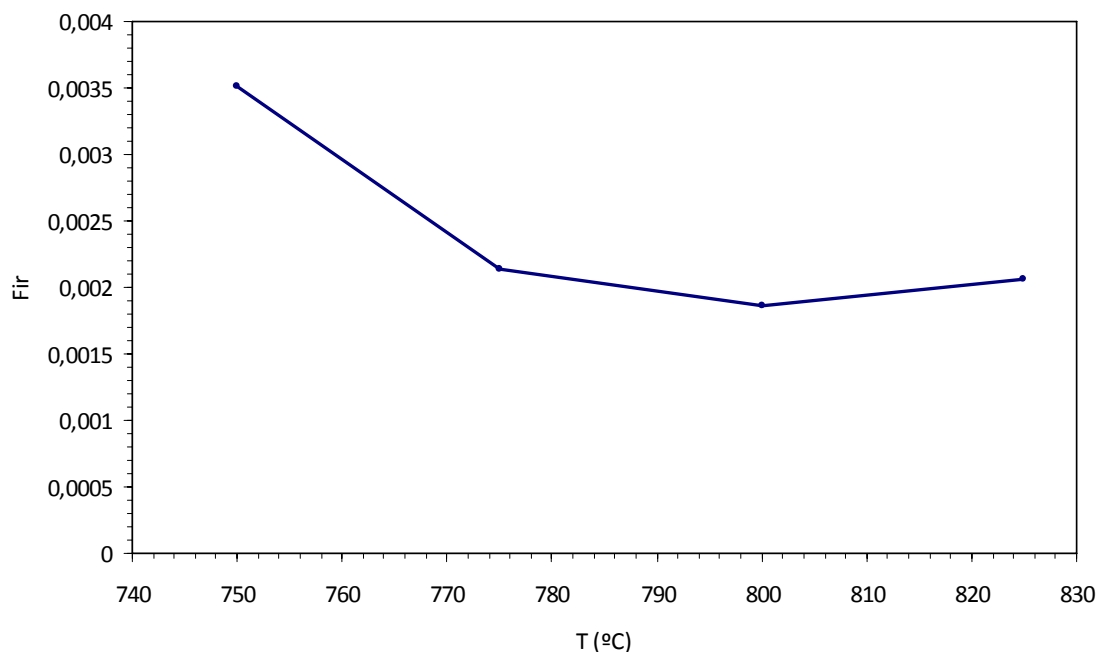


Figura 28. Variación del parámetro Ψ_r con la temperatura

Por otro lado, la evolución de Ψ_d no se muestra debido a que es muy errática, producido principalmente porque los experimentos se llevaron a cabo durante un corto período de tiempo y para conocer con detalle este parámetro es necesario largos tiempos de reacción.

4. Conclusiones

En este trabajo fin de máster se ha desarrollado un modelo cinético que considera las etapas principales de formación y crecimiento de los nanotubos de carbono.

En los tres casos estudiados el modelo propuesto ha ajustado perfectamente los datos experimentales obtenidos para el crecimiento de NTCs vía deposición química en fase vapor. Además, la evolución de los valores de los parámetros obtenidos es consistente con la tendencia de las curvas de crecimiento de NTCs.

En el primer caso, catalizador de Ni-Al, se observa que al aumentar la cantidad de metano también lo hace la producción de NTCs, debido a que se favorece la transferencia del carbón a través de la partícula metálica. Por otro lado, se observa que el período de inducción depende fuertemente de la concentración de metano, siendo menor al aumentar la cantidad de metano suministrado con la alimentación.

En el segundo caso, catalizador de Ni-Mg-Al, se observa que la adición de Mg al catalizador de Ni-Al mejora la productividad hacia los NTCs ya que el catalizador ternario es más resistente a la desactivación. En cuanto a la influencia de las variables de operación, un aumento de la concentración de metano favorece la producción de los NTCs, mientras que la adicción de hidrógeno la disminuye. Esto se debe a la competencia existente entre el metano y el hidrógeno por los centros activos del catalizador. Por último, al analizar la influencia de la temperatura de reacción se observa que existen dos zonas. En la zona de baja temperatura, el catalizador prácticamente no sufre desactivación, mientras que en la zona de alta temperatura, la desactivación puede llegar a ser total.

Por último, el modelo también es capaz de explicar de forma satisfactoria el crecimiento de nanotubos de carbono verticalmente alineados producidos a partir de etanol sobre catalizadores modelo de Co-Mo. Para todas las temperaturas estudiadas se ha visto que existe un máximo de producción de NTCs en función de la presión parcial de etanol, hecho que se debe a la competencia entre el crecimiento de los NTCs y el efecto de la desactivación.

En definitiva, el modelo cinético desarrollado ha mostrado ser una herramienta de gran interés para el estudio del crecimiento de los nanotubos de carbono.

5. Bibliografía

- [1] Terrones, M.; *Nature* **2009**, *458*, 845
- [2] Resasco, D. E., Álvarez, W. E., Pompeo, F., Balzano, L., Herrera, J. E., Kitiyanan, B., Borgna, A.; *Journal of Nanoparticle Research* **2002**, *4*, 131
- [3] Zhang, L., Yongqiang, T., Resasco, D. E.; *Chemical Physics Letters* **2006**, *422*, 198
- [4] Einarsson, E., Murakami, Y., Kadowaki, M., Maruyama, S.; *Carbon* **2008**, *46*, 923
- [5] Noda, S., Sugime, H., Osawa, T., Tsuji, Y., Chiashi, S., Murakami, Y., Maruyama, S.; *Carbon* **2006**, *44*, 1414
- [6] Xu, Y. Q., Flor, E., Jong Kim, M., Hamadani, B., Schmidt, H., Smalley, R. E., Hauge, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6560
- [7] Rodríguez-Manzo, J. A., Terrones, M., Terrones, H., Kroto, H. W., Sun, L., Banhart, F.; *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 307
- [8] Helveg, S., López-Cartes, C., Sehested, J., Hansen, P. L., Clausen, S. B., Rostrup-Nielsen, J. R., Albid-Pedersen, F., Nørskov, J. K.; *Nature* **2004**, *427*, 426
- [9] Pérez-Cabero, M., Romeo, E., Royo, C., Monzón, A., Guerrero-Ruíz, A., Rodríguez-Ramos, I.; *Journal of Catalysis* **2004**, *224*, 197
- [10] Amama, P. B., Pint, C. L., McJilton, L., Kim, S. M., Stach, E. A., Murray, T. P., Hauge, R. H., Maruyama, B.; *Nanoletters* **2009**, *9*, 44
- [11] Sharma, R., Rez, P., Brown, M., Du, G., Treacy, M. M. J., *Nanotechnology* **2007**, *18*, 125602
- [12] Picher, M., Anglaret, E., Arenal, R., Jourdain, V.; *Nanoletters* **2009**, *9*, 542
- [13] Monzón, A., Lolli, G., Cosma, S., Sayed-Ali, M., Resasco, D. E.; *J. Nanosci. Nanotech.* **2008**, *8*, 6141
- [14] Latorre, N., Romeo, E., Cazaña, F., Ubieto, T., Royo, C., Villacampa, J. J., Monzón A.; *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 4773
- [15] Latorre, N., Romeo, E., Villacampa, J. J., Cazaña, F., Royo, C., Monzón A.; *Catalysis Today* **2010**, *154*, 217
- [16] Maruyama, S., Einarsson, E., Murakami, Y., Edamura T.; *Chemical Physics Letters* **2005**, *403*, 320
- [17] Alstrup, I.; *J. Catal* **1988**, *109*, 241
- [18] Yamada, T., Maigne, A., Yudasaka, M., Mizuno, K., Futaba, D. N., Yumura, M., Iijima, S., Hata, K.; *Nanoletters* **2008**, *8*, 4288
- [19] Bartholomew, C. H.; *Applied Catalysis A* **2001**, *212*, 17

- [20] Monzón A., Romeo, E., Borgna, A.; *Chemical Engineering Journal* **2003**, 94, 19
- [21] Monzón, A., Garetto, T. F., Borgna, A.; *Applied Catalysis A* **2003**, 248, 279
- [22] Villacampa, J. J., Royo, C., Romeo, E., Montoya, J. A., Del Ángel, P., Monzón, A.; *Applied Catalysis A* **2003**, 252, 363
- [23] Latorre, N., Villacampa, J. J., Ubieto, T., Romeo, E., Royo, C., Borgna, A.; Monzón A.; *Topics in Catalysis* **2008**, 51, 158

6. Nomenclatura

NTCs : Nanotubos de carbono

VA-SWCNTs: Nanotubos de carbono de pared simple verticalmente alineados

A : Absorbancia []

ε : Absortividad molar [$\mu\text{m}^2 \text{mol}^{-1}$]

ρ : Densidad molar del carbón en la capa de *VA – SWCNTs* [$\text{mol } \mu\text{m}^{-3}$]

l : Longitud del paso óptico [μm]

α : Coeficiente de absorción [μm^{-1}]

λ : Longitud de onda [nm]

L : Longitud de los *VA – SWCNTs* [μm]

r_s : Velocidad de carburización [$\text{gC}/(\text{gcat} \cdot \text{tiempo})$]

C_s : Concentración de carbono en la superficie del carburo metálico [gC/gcat]

C_{s_0} : Concentración inicial de carbono en la superficie del carburo metálico [gC/gcat]

C_{s_m} : Concentración máxima de *C* en la superficie del carburo metálico [gC/gcat]

C_F : Concentración de carbono en la interfase NTC – partícula metálica [gC/gcat]

ψ_s : Parámetro cinético intrínseco de carburización [tiempo^{-1}]

ψ_C : Parámetro cinético global de carburización [tiempo^{-1}]

K_s : Peso del efecto autocatalítico durante el proceso de carburización [gcat/gC]

θ_s : Grado de carburización []

θ_{s_0} : Grado de carburización inicial []

$(r_c)_0$: Velocidad intrínseca de formación de los NTCs [$\text{gC}/(\text{gcat} \cdot \text{tiempo})$]

r_c : Velocidad real de formación de los NTCs [$\text{gC}/(\text{gcat} \cdot \text{tiempo})$]

m_c : Masa de los NTCs producidos sobre el catalizador [gC/gcat]

k_c : Coeficiente global de transferencia de *C* a través de la partícula metálica [tiempo^{-1}]

j_{c_0} : Velocidad de crecimiento de NTCs para el catalizador fresco [$\text{gC}/(\text{gcat} \cdot \text{tiempo})$]

r_a : Velocidad de desactivación [tiempo^{-1}]

a : Actividad del catalizador

ψ_d : Parámetro cinético de desactivación [tiempo^{-1}]

ψ_r : Parámetro cinético de regeneración $[tiempo^{-1}]$

d : Orden cinético de desactivación

d_m : Orden cinético de regeneración

ξ_H : Factor de impedimento estérico

p : Orden cinético del impedimento estérico

ξ_{HC} : Factor intrínseco que describe el fenómeno del impedimento estérico

SRC : Suma de residuos al cuadrado

\overline{SRC} : Suma de residuos al cuadrado promedio

y_{exp} : Concentración experimental $[gC/gcat]$

y_{calc} : Concentración calculada por el modelo cinético $[gC/gcat]$

$\overline{y_{exp}}$: Concentración media experimental $[gC/gcat]$